

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= JP406333772A

PAT-NO: JP406333772A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06333772 A

TITLE: THIN FILM CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

PUBN-DATE: December 2, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUJII, AKIYUKI

TOMOSAWA, ATSUSHI

FUJII, SATORU

TAKAYAMA, RYOICHI

INT-CL (IPC): H01G004/06; H01B003/12 ; H01G004/12

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a thin film capacitor allowing it to chiefly obtain a thin film capacitor showing high orientation from the initial film formation and to be small-sized and of big capacity by having an inductive thin film layer of a perovskite type inductive thin film layer oriented to the face (100) and forming an NaCl oxide layer oriented to (100) or a spinel type oxide thin film layer oriented to (100) on either part lower than that.

CONSTITUTION: A platinum film 2 as a metal electrode is provided on an Si

substrate 1, thereon an NiO film 3 as an NaCl type oxide thin film oriented to a face (100) is provided, thereon a $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ film 4 as a perovskite type inductor thin film oriented to the face (100) is provided and further a platinum film 5 as a metal electrode is provided. A (100) orientation film can be obtained regardless of a kind of a foundation substrate for being made of low cost by using plasma CVD as a film-forming method of the NaCl type oxide thin film and a spinel type oxide thin film as a foundation film.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

----- KWIC -----

Title of Patent Publication - TTL:

THIN FILM CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

Abstract - FPAR:

PURPOSE: To provide a thin film capacitor allowing it to chiefly obtain a thin film capacitor showing high orientation from the initial film formation and to be small-sized and of big capacity by having an inductive thin film layer of a perovskite type inductive thin film layer oriented to the face (100) and forming an NaCl oxide layer oriented to (100) or a spinel type oxide

thin film
layer oriented to (100) on either part lower than that.

Abstract - FPAR:

CONSTITUTION: A platinum film 2 as a metal electrode is provided on an Si substrate 1, thereon an NiO film 3 as an NaCl type oxide thin film oriented to a face (100) is provided, thereon a Ba<SB>0.7</SB>Sr<SB>0.3</SB>TiO<SB>3</SB> film 4 as a perovskite type inductor thin film oriented to the face (100) is provided and further a platinum film 5 as a metal electrode is provided. A (100) orientation film can be obtained regardless of a kind of a foundation substrate for being made of low cost by using plasma CVD as a film-forming method of the NaCl type oxide thin film and a spinel type oxide thin film as a foundation film.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-333772

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51)Int.Cl.
H 01 G 4/06
H 01 B 3/12
H 01 G 4/12

識別記号
102
303
400

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平6-50393
(22)出願日 平成6年(1994)3月22日
(31)優先権主張番号 特願平5-66317
(32)優先日 平5(1993)3月25日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

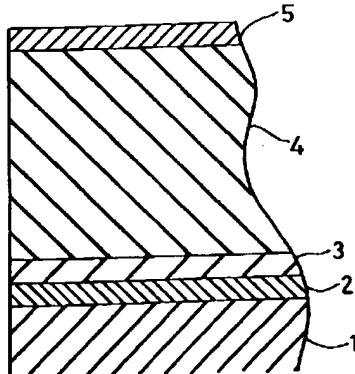
(71)出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 藤井 咲志
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 友澤 淳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 藤井 覧
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜コンデンサ及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】誘電体薄膜層が(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層4であり、それより下のいずれかの部分に(100)面に配向されたNaCl型酸化物薄膜層3または(100)面に配向されたスピネル型酸化物薄膜層を形成することにより、成膜初期から高い配向性を示す薄膜コンデンサを安価に得ることができ、小型化・大容量化を可能とする薄膜コンデンサを提供する。

【構成】Si基板1上に金属電極としての白金膜2を設け、その上に(100)面に配向したNaCl型酸化物薄膜としてのNiO膜3を設け、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜としてのBa_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃膜4を設け、さらに金属電極としての白金膜5を設ける。下地膜であるNaCl型酸化物薄膜やスピネル型酸化物薄膜の成膜方法としてプラズマCVDを用いることにより、下地基板の種類にかかわらず(100)配向膜が得られ、低コスト化ができる。



- 1 Si基板
- 2 金属電極(白金膜)
- 3 NaCl型酸化物薄膜(NiO膜)
- 4 ペロブスカイト型誘電体薄膜(Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃膜)
- 5 金属電極(白金膜)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極としての金属基板または非電極基板上に直接または間接的に下部電極が形成され、その上に直接または間接的に誘電体薄膜層が形成され、その上に直接または間接的に上部電極が形成されている薄膜コンデンサであって、前記誘電体薄膜層が、(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層であり、かつ前記誘電体薄膜層より下のいずれかの部分に、(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を有することを特徴とする薄膜コンデンサ。

【請求項2】 下部電極とペロブスカイト型誘電体薄膜層との間に、(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を有する請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項3】 ペロブスカイト型誘電体薄膜が、 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) または $Pb\{(Mg_{1/3},Nb_{2/3})_{1-y}Ti_y\}O_3$ ($0 \leq y \leq 1.0$) である請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項4】 NaC1型酸化物薄膜がマグネシウム酸化物薄膜、コバルト酸化物薄膜及びニッケル酸化物薄膜から選ばれる少なくとも一つである請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項5】 スピネル型酸化物薄膜が、鉄、コバルト及びアルミニウムから選ばれる少なくとも一つの成分を主成分とする酸化物薄膜である請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項6】 非電極基板上に直接下部電極が形成され、その上に(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されている請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項7】 非電極基板上に直接下部電極が形成され、その上に(100)に配向されたスピネル型配向物薄膜層が形成され、その上に(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されている請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項8】 非電極基板上に(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜が形成され、その上に下部電極が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されている請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項9】 非電極基板上に(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜が形成され、その上に下部電極が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形

10

20

30

40

50

成されている請求項1に記載の薄膜コンデンサ。

【請求項10】 電極としての金属基板または非電極基板上に直接または間接的に下部電極が形成され、その上に直接または間接的に誘電体薄膜層が形成され、その上に直接または間接的に上部電極が形成されており、前記両電極がスパッタリング法、真空蒸着法、CVD法及びプラズマCVD法から選ばれる少なくとも一つの方法を用いて形成されている薄膜コンデンサの製造方法であって、前記下部電極の下面または上面にプラズマCVD法を用いて(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型配向物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を形成し、前記上部電極より下層にプラズマCVD法を用いて(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層を形成することを特徴とする薄膜コンデンサの製造方法。

【請求項11】 下部電極の上に、プラズマCVD法を用いて(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を形成し、その上にペロブスカイト型誘電体薄膜層を形成する請求項10に記載の薄膜コンデンサの製造方法。

【請求項12】 ペロブスカイト型誘電体薄膜が、 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) または $Pb\{(Mg_{1/3},Nb_{2/3})_{1-y}Ti_y\}O_3$ ($0 \leq y \leq 1.0$) である請求項10に記載の薄膜コンデンサの製造方法。

【請求項13】 NaC1型酸化物薄膜がマグネシウム酸化物薄膜、コバルト酸化物薄膜及びニッケル酸化物薄膜から選ばれる少なくとも一つである請求項10に記載の薄膜コンデンサの製造方法。

【請求項14】 スピネル型酸化物薄膜が、鉄、コバルト及びアルミニウムから選ばれる少なくとも一つの成分を主成分とする酸化物薄膜である請求項10に記載の薄膜コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ペロブスカイト型結晶層を有する小形化薄膜コンデンサおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ペロブスカイト型結晶構造を有するチタン酸バリウム($BaTiO_3$)系セラミックスは、高い抵抗率と優れた誘電特性を有するため、コンデンサ材料を中心として幅広く利用されている。一方、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)は、約110K以上の温度においては立方晶であり、常誘電体である。チタン酸ストロンチウムをベースにしたセラミックスは、チタン酸バリウム系に比べて誘電率は低いが、温度特性が良く誘電損失も少ないといった特長を有する。また、バリウムや鉛などの添加剤を加えてキュリ一点をシフトさせる

ことにより、常温において常誘電性で高誘電率のセラミックスが得られ、高周波・高電圧用コンデンサとして幅広く利用されている。また、代表的な緩和型強誘電体の一つである $Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ とチタン酸鉛の複合材料である $Pb\{(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1-y} Ti_y\}O_3$ の複合ペロブスカイト構造化合物は、チタン酸バリウム系誘電体に比べて、大きな比誘電率と良好な直流バイアス特性を有するため、小型大容量積層コンデンサ等に応用されている。

【0003】近年、電子部品の小型軽量化や半導体デバイスの高集積化の動きが強まる中で、チタン酸バリウム系誘電体材料、チタン酸ストロンチウム系誘電体材料、 $Pb\{(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1-y} Ti_y\}O_3$ 系誘電体材料などといった誘電率の大きなペロブスカイト型結晶構造の酸化物材料を薄膜化することにより小型大容量のコンデンサを作製することが可能となることから、様々な方法により薄膜化の研究が盛んに行われている。

【0004】上記誘電体薄膜の成膜方法としては、従来よりスパッタ法が用いられてきた（例えば、K.Iijima et al., J.Appl.phys., vol.60, No.1, pp361-367(1986)）。しかし、成膜速度が遅い（<10nm/min）、MgOなどの高価な単結晶基板を必要とする、組成制御が困難であるなどの問題がある。最近盛んに研究されているゾル・ゲル法は、組成制御が容易であり、多成分系薄膜の成膜方法としては適しているが、膜質や段差被覆性などに問題があり、工業生産技術としては不適である。CVD法は、組成制御が容易である、大面積基板上に成膜できる、段差被覆性がよいなどの利点をもっており、ペロブスカイト型誘電体薄膜の成膜方法としては優れた方法である（例えば、M.Okada et al., Jpn.J.Appl.phys., vol.28, No.6, pp1030-1034(1989)）。また、スパッタ法に比べると一桁近い高速成膜が可能である。しかし、CVD法による上記誘電体薄膜の成膜速度は約3μm/h程度であり、例えば厚み2μmの誘電体層【例えば、BaTiO₃】の成膜に約40分も必要である（例えば、B.S. Kwak et al., J.Appl.phys., vol.69, No.2, pp767-772(1991)）。従って安価な薄膜コンデンサを作製するためには、さらに高速成膜する必要がある。また、スパッタ法やCVD法などいずれの成膜方法においても、電極としての金属基板や金属薄膜上に直接誘電体薄膜を形成する場合、膜成長初期に結晶性の優れない層（初期層）が存在する。コンデンサの誘電体層を薄膜化すなわち薄くすることにより容量を大きくする際に、初期層の存在により電気特性が低下する。

【0005】一方、プラズマCVD法はプラズマの活性さとCVD反応を利用した成膜方法であり、活性なプラズマによる出発原料の分解・励起を行うことで、上記CVD法と比較して、低温での成膜や高速成膜を可能とする（例えば、E.Fujii et al., Jpn.J.Appl.phys., vol.32, No.10B, pp1527-1529(1993)、および、A.Tomozawa et

al., Journal of Magnetic Society of Japan, vol.17, No.2, pp319-322(1993)）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記従来のアラズマCVD法は上記誘電体薄膜を成膜した場合においても、スパッタ法やCVD法の場合と同様に、膜成長初期に結晶性の優れない初期層が存在する。このため、前記ペロブスカイト型結晶構造の酸化物薄膜は、(100)面に切り出したNaCl型や(001)面に切り出したLaAlO₃等の単結晶基板上にエピタキシャル成長させることが必要になり、高価なものになるという問題があった。

【0007】本発明は、前記従来の問題を解決するため、成膜初期から高い結晶性と配向性を示す薄膜コンデンサを安価に得ること、及び小型化・大容量化を可能とする薄膜コンデンサ及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには本発明の薄膜コンデンサは、電極としての金属基板または非電極基板上に直接または間接的に下部電極が形成され、その上に直接または間接的に誘電体薄膜層が形成され、その上に直接または間接的に上部電極が形成されている薄膜コンデンサであって、前記誘電体薄膜層が、(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層であり、かつ前記誘電体薄膜層より下のいずれかの部分に、(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を有することを特徴とする。

【0009】前記構成においては、下部電極とペロブスカイト型誘電体薄膜層との間に、(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を有することが好ましい。

【0010】また前記構成においては、ペロブスカイト型誘電体薄膜が、 $(Ba_{1-x} Sr_x)TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) または $Pb\{(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1-y} Ti_y\}O_3$ ($0 \leq y \leq 1.0$) であることが好ましい。

【0011】また前記構成においては、NaCl型酸化物薄膜がマグネシウム酸化物薄膜、コバルト酸化物薄膜及びニッケル酸化物薄膜から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

【0012】また前記構成においては、スピネル型酸化物薄膜が、鉄、コバルト及びアルミニウムから選ばれる少なくとも一つの成分を主成分とする酸化物薄膜であることが好ましい。

【0013】また前記構成においては、非電極基板上に直接下部電極が形成され、その上に(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜が形成され、その上に(100)

0)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されていることが好ましい。

【0014】また前記構成においては、非電極基板上に直接下部電極が形成され、その上に(100)に配向されたスピネル型配向物薄膜層が形成され、その上に(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されていることが好ましい。

【0015】また前記構成においては、非電極基板上に(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜が形成され、その上に下部電極が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されていることが好ましい。

【0016】また前記構成においては、非電極基板上に(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜が形成され、その上に下部電極が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されていることが好ましい。

【0017】次に本発明の薄膜コンデンサの製造方法は、電極としての金属基板または非電極基板上に直接または間接的に下部電極が形成され、その上に直接または間接的に誘電体薄膜層が形成され、その上に直接または間接的に上部電極が形成されており、前記両電極がスパッタリング法、真空蒸着法、CVD法及びプラズマCVD法から選ばれる少なくとも一つの方法を用いて形成されている薄膜コンデンサの製造方法であって、前記下部電極の下面または上面にプラズマCVD法を用いて(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型配向物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を形成し、前記上部電極より下層にプラズマCVD法を用いて(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層を形成することを特徴とする。

【0018】前記構成においては、下部電極の上に、プラズマCVD法を用いて(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を形成し、その上にペロブスカイト型誘電体薄膜層を形成することが好ましい。

【0019】また前記構成においては、ペロブスカイト型誘電体薄膜が、 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) または $Pb((Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1-y}Ti_y)O_3$ ($0 \leq y \leq 1.0$) であることが好ましい。

【0020】また前記構成においては、NaCl型酸化物薄膜がマグネシウム酸化物薄膜、コバルト酸化物薄膜及びニッケル酸化物薄膜から選ばれる少なくとも一つで

あることが好ましい。

【0021】また前記構成においては、スピネル型酸化物薄膜が、鉄、コバルト及びアルミニウムから選ばれる少なくとも一つの成分を主成分とする酸化物薄膜であることが好ましい。

【0022】

【作用】前記した本発明の構成によれば、電極としての金属基板または非電極基板上に直接または間接的に下部電極が形成され、その上に直接または間接的に誘電体薄膜層が形成され、その上に直接または間接的に上部電極が形成されている薄膜コンデンサであって、前記誘電体薄膜層が、(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層であり、かつ前記誘電体薄膜層より下のいずれかの部分に、(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を有することにより、成膜初期から高い結晶性と配向性を示す薄膜コンデンサを安価に得ることができ、小型化・大容量化を可能とする薄膜コンデンサを実現できる。すなわち、誘電体薄膜層の膜形成初期に存在していた初期層による特性的低下を少なくするかなくすることが可能となる。これ

は、(100)に優先配向したNaCl型酸化物下地膜またはスピネル型酸化物下地膜またはこれらの酸化物薄膜上に形成した(100)に配向した白金下地膜の結晶配列の影響を受け、膜形成初期から結晶性の良好な誘電体薄膜が形成可能となることによる。また、下地膜であるNaCl型酸化物薄膜やスピネル型酸化物薄膜の成膜方法としてプラズマCVDを用いることにより、下地基板の種類にかかわらず(100)配向膜が得られる。すなわち、高価な単結晶基板を用いる必要がなくなる。さらに、誘電体薄膜の成膜方法としてプラズマCVDを用いることにより、高速で広い面積の成膜が可能となることから、スパッタ法やCVD法など従来の成膜方法を用いた場合と比較して製造にかかる時間を大幅に短縮でき、低コスト化が可能となる。

【0023】前記において、ペロブスカイト型誘電体薄膜層は、 $0.1 \sim 3 \mu m$ の厚さが好ましく、NaCl型酸化物薄膜層及びスピネル型酸化物薄膜層は、 $20 nm \sim 3 \mu m$ の厚さが好ましい。

【0024】前記において好ましい一例として、下部電極とペロブスカイト型誘電体薄膜層との間に、(100)に配向されたNaCl型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を存在させることができる。

【0025】また前記において好ましい一例として、ペロブスカイト型誘電体薄膜として、 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) または $Pb((Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1-y}Ti_y)O_3$ ($0 \leq y \leq 1.0$) を使用できる。

【0026】また前記において好ましい一例として、N

a C 1型酸化物薄膜として、マグネシウム酸化物薄膜、コバルト酸化物薄膜及びニッケル酸化物薄膜から選ばれる少なくとも一つを使用できる。

【0027】また前記において好ましい一例として、スピネル型酸化物薄膜として、鉄、コバルト及びアルミニウムから選ばれる少なくとも一つの成分を主成分とする酸化物薄膜を使用できる。

【0028】また前記において好ましい一例として、非電極基板上に直接下部電極が形成され、その上に(100)に配向されたNaC 1型酸化物薄膜が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されている構造を採用できる。

【0029】また前記において好ましい一例として、非電極基板上に直接下部電極が形成され、その上に(100)に配向されたスピネル型配向物薄膜層が形成され、その上に(100)に配向されたNaC 1型酸化物薄膜が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されている構造を採用できる。

【0030】また前記において好ましい一例として、非電極基板上に(100)に配向されたNaC 1型酸化物薄膜が形成され、その上に下部電極が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されている構造を採用できる。

【0031】また前記において好ましい一例として、非電極基板上に(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜が形成され、その上に下部電極が形成され、その上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層が形成され、その上に上部電極が形成されている構造を採用できる。

【0032】次に本発明の薄膜コンデンサの製造方法の構成によれば、前記薄膜コンデンサを効率良く合理的に製造できる。前記において一例として、下部電極の上に、アラズマCVD法を用いて(100)に配向されたNaC 1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を形成し、その上にペロブスカイト型誘電体薄膜層を形成できる。

【0033】また前記において一例として、ペロブスカイト型誘電体薄膜が、 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) または $Pb\{(Mg_{1/3},Nb_{2/3})_{1-y}Ti_y\}O_3$ ($0 \leq y \leq 1.0$) であることが、成膜初期からの高い配向性を得るために好ましい。

【0034】また前記において一例として、NaC 1型酸化物薄膜がマグネシウム酸化物薄膜、コバルト酸化物薄膜及びニッケル酸化物薄膜から選ばれる少なくとも一つであると、成膜初期からの高い配向性を得るために好ましい。

【0035】また前記において一例として、スピネル型酸化物薄膜が、鉄、コバルト及びアルミニウムから選ばれる少なくとも一つの成分を主成分とする酸化物薄膜であると、成膜初期からの高い配向性を得るために好ましい。

【0036】

【実施例】以下実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1) 図1において、Si 基板1上に、金属電極としての白金膜2を設け、この白金膜2上に、(100)面に配向したNaC 1型酸化物薄膜としてのNiO膜3を設け、このNiO膜3上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜としてのBa_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃膜4を設け、さらに金属電極としての白金膜5を設けている。

【0037】図2において、反応チャンバー6内には、基板回転機構12のついた基板加熱ヒータ内臓の電極7と、高周波電源(13.56MHz)9が接続された電極8が対向して設けられ、電極7は設置されその下方には金属電極として白金膜2を形成したSiウエハー1などの下地基板10が設置されている。また、反応チャンバー6の側面には反応チャンバー6を低圧に保つための排気系11が設けられている。

【0038】一方、原料の入った気化器13, 14, 15, 16, 17, 18は、バルブ19, 20, 21, 22, 23, 24を介してキャリアガスのアルゴンポンベ31に接続されており、バルブ25, 26, 27, 28, 29, 30の開閉により原料ガスとキャリアガスの反応チャンバー6内への導入が制御される。また、酸素ポンベ32は、下地基板10(白金膜を形成したSi基板)と電極8の間に開口するパイプに接続されている。

【0039】ここで、実施例1における薄膜コンデンサの製造方法について説明する。まず、Si基板上にrfマグネットロンスパッタ装置によりPt膜を100nm形成する。スパッタ条件は、アラズマパワー50W、基板温度600°C、ガス圧1.4Pa、スパッタ時間14分である。次に、このPt膜を形成したSi基板(Pt膜/Si基板)を、図2に示したアラズマCVD装置の基板加熱ヒータ内臓の電極7に取り付け、600°Cに加熱した後、NaC 1酸化物薄膜およびペロブスカイト型誘電体薄膜を作製する。以下に、アラズマCVDによるNaC 1酸化物薄膜およびペロブスカイト型誘電体薄膜の作製について詳細に説明する。出発原料として、 β -ジケトン系金属錯体のニッケルアセチルアセトナート{Ni(acac)₂ · H₂O, acac = C₅H₇O₂}、バリウムジビバロイルメタン{Ba(DPM)₂, DPM = C₁₁H₁₉O₂}、ストロンチウムジビバロイルメタン{Sr(DPM)₂}およびテトライソプロポキシチタン{Ti(C₃H₇O)₄}を用いた。図2のアラズマCVD

40

50

装置における気化器17に脱水処理を行ったニッケルアセチルアセトナート、気化器13にバリウムジビバロイルメタン、気化器14にストロンチウムジビバロイルメタン、気化器15にテトライソプロポキシチタンを入れ、それぞれ160°C、235°C、240°C、40°Cに加熱し保持しておく。バルブ23、29を開きアルゴンキャリア（流量20SCCM）とともにニッケルアセチルアセトナートの蒸気と反応ガスとしての酸素（流量10SCCM）を排気系11により減圧された反応チャンバー6内に導入し、プラズマを発生（電力1.4W/cm²）させ、1分間減圧下（5Pa）で反応を行い、600°Cに加熱した下地基板（120回転/分）10上にNiO膜を20nm成膜し、バルブ23、29を閉じた。

【0040】さらに引き続き真空を保ったままバルブ19、20、21、25、26、27を開き、キャリアガス（気化器13、14、15にそれぞれ流量2.5、2.5、5SCCM）により、バリウムジビバロイルメタン、ストロンチウムジビバロイルメタン）およびテトライソプロポキシチタンの蒸気を反応ガスである酸素（流量10SCCM）とともに反応チャンバー6内に導入し、プラズマ中（電力1.4W/cm²）で16分間減圧下（7Pa）で反応を行い、NiO膜上にBa_{1-x} Sr_x TiO₃膜を2μm成膜し、Ba_{1-x} Sr_x TiO₃ / NiO膜を作製した。そして、Ba_{1-x} Sr_x TiO₃ / NiOを形成した下地基板を真空チャンバーから取り出し、スパッタ法により対向電極（白金）を100nm形成し、薄膜コンデンサ（試料番号1-a）を作製した。スパッタ条件は、プラズマパワー50W、基板温度600°C、ガス圧1.5Pa、スパッタ時間15分である。

【0041】また比較のために、スパッタ法によりSi基板上に形成した白金膜上にNiO膜を作製せずに直接Ba_{1-x} Sr_x TiO₃膜を同様にプラズマCVD法で、対向電極（白金）をスパッタ法で形成した薄膜コンデンサ（試料番号1-b）を作製した。

【0042】電子線マイクロアナライザーにより膜組成を解析したところ、薄膜コンデンサ（1-a）および（1-b）いずれも誘電体層はBa_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃

3であった。

【0043】LCRメータにより測定した薄膜コンデンサ（1-a）および（1-b）の室温における比誘電率、誘電損失（1kHz、1V）は、薄膜コンデンサ（1-a）がそれぞれ4200、1.4%であり、薄膜コンデンサ（1-b）は、それぞれ2800、1.8%であった。絶縁抵抗は薄膜コンデンサ（1-a）、（1-b）ともに10⁹ Ω·cm以上であった。直流破壊電圧は、薄膜コンデンサ（1-a）が1.8MV/cm、薄膜コンデンサ（1-b）が1.4MV/cmであった。

10

【0044】つぎに、Si基板上に形成した白金膜上に本成膜方法における上記成膜条件で、NiO膜、Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃膜、Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃ / NiO膜を成膜し、反射高速電子線回折（RHEED）およびX線回折により結晶構造及び結晶配向性の解析を行った。その結果NiO膜は（100）面に配向していた。そして、下地膜としてNiOの（100）配向膜を用いることにより、Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃ / NiO膜におけるBa_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃層は、直接基板上に形成した場合と比較して、強い（100）配向性を示すとともに、結晶性も大幅に向上していた。

20

【0045】高分解能の走査型電子顕微鏡を用いて、Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃ / NiO膜の破断面と表面を観察した。その結果、Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃層は非常に緻密で粒径は約0.20μmであった。

30

【0046】NaCl型酸化物膜として、上記Ni酸化物以外にCo酸化物膜やMg酸化物膜を用いた場合や、誘電体薄膜として組成の異なるBa_{1-x} Sr_x TiO₃膜を用いた場合や、Pb_{1-(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1-y}} Ti_y O₃膜を用いた場合においても同様に、下地層として上記NaCl型酸化物膜を用いることにより、直接電極上に誘電体薄膜を作製した場合と比較して、より良好な特性を示す薄膜コンデンサが得られた。代表的な結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

11

12

試料 番号	NaCl型酸化物下地層		ペロブスカイト型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性		
	組成	膜厚 (nm)	組成	膜厚 (nm)	比誘電率	$\tan \delta$	直流破壊電圧 (MV/cm)
1-a	NiO	20	Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	2.0	4200	1.4(3)	1.8(MV/cm)
1-b	なし	-		2.800	1.8	1.4	
1-c	Li _{0.2} Ni _{0.8} O	50	BaTiO ₃	0.4	1800	2.0	1.5
1-d	なし	-		1400	2.8	1.0	
1-e	CoO	40	SrTiO ₃	1.7	360	1.8	2.0
1-f	なし	-		300	2.5	1.7	
1-g	Li _{0.3} Co _{0.7} O	100	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	4.0	3700	1.5	2.0
1-h	なし	-		3200	1.8	2.0	
1-i	MgO	15	Ba _{0.2} Sr _{0.8} TiO ₃	2.8	1400	1.8	1.7
1-j	なし	-		1100	1.9	1.5	
1-k	Li _{0.2} Ni _{0.8} O	60	Pb(Mg _{1/3} ,Nb _{2/3}) _{0.3} Ti _{0.7} O ₃	1.0	10500	2.2	1.4
1-l	なし	-		8800	3.6	1.0	
1-m	Li _{0.2} Ni _{0.8} O	150	PbTiO ₃	3.2	320	1.5	1.5
1-n	なし	-		170	2.8	1.2	
1-o	NiO	30	Pb(Mg _{1/3} ,Nb _{2/3})O ₃	2.6	9900	2.0	1.4
1-p	なし	-		8600	2.4	1.3	
1-q	Li _{0.4} Ni _{0.6} O	90	Pb(Mg _{1/3} ,Nb _{2/3}) _{0.5} Ti _{0.5} O ₃	0.5	7600	2.2	1.4
1-r	なし	-		7000	2.3	1.2	
1-s	Li _{0.1} Ni _{0.9} O	80	Pb(Mg _{1/3} ,Nb _{2/3}) _{0.8} Ti _{0.2} O ₃	1.8	12000	2.1	1.5
1-t	なし	-		11000	2.3	1.4	

(備考)

1-a, c, e, g, i, k, m, o, q, s は本実施例

1-b, d, f, h, j, l, n, p, r, t は比較例

【0048】なお出発原料として、NaCl型酸化物膜の作製には β -ジケトン系金属錯体を用いた。ペロブスカイト型誘電体薄膜の作製には、バリウム源にBa(DPM)₂、ストロンチウム源にSr(DPM)₂、チタン源にTi(C₃H₇O)₄およびTi(DPM)₂・(C₃H₇O)₂、鉛源にPb(DPM)₂およびPb(C₂H₅)₄、マグネシウム源にMg(DPM)₂およびMg(acac)₂、ニオブ源にNb(C₂H₅O)₅およびNb(DPM)₂・C₁₃を用いた。

【0049】また、金属電極として、Pt以外の金属材料、例えばニッケル、パラジウム、銀/パラジウム合金、銅などを用いた場合や、それらの成膜方法としてス

*バッタ法、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法の40 何れを用いた場合においても同等の特性を示す薄膜コンデンサが得られることを確認した。

【0050】(実施例2) 図3において、Si基板35上に、金属電極としての白金膜36を設け、この白金膜36上に、(100)面に配向したスピネル型酸化物薄膜としてのNi_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜37を設け、このNi_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜37上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜としてのBa_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃膜38を設け、さらに金属電極としての白金膜39を設けている。

【0051】ここで、実施例2における薄膜コンデンサ

の製造方法について説明する。まず、Si基板上に、rfマグネットロンスパッタ装置によりPt膜を100nm形成する。スパッタ条件は、プラズマパワー50W、基板温度600°C、ガス圧1.4Pa、スパッタ時間14分である。次に、このPt膜を形成したSi基板(Pt膜/Si基板)を、図2に示したプラズマCVD装置の基板加熱ヒータ内臓の電極7を取り付け、600°Cに加熱した後、スピネル型酸化物薄膜およびペロブスカイト型誘電体薄膜を作製する。ここで、プラズマCVDによるNaCl酸化物薄膜およびペロブスカイト型誘電体薄膜の作製について詳細に説明する。出発原料にはβ-ジケトン系金属錯体のニッケルアセチルアセトナート{Ni(acac)₂·H₂O、acac=C₅H₇O₂}、鉄アセチルアセトナート{Fe(acac)₃}、バリウムジビバロイルメタン{Ba(DPM)₂、DPM=C₁₁H₁₉O₂}、ストロンチウムジビバロイルメタン{Sr(DPM)₂}およびテトライソプロポキシチタン{Ti(C₃H₇O)₄}を用いた。

【0052】図2のプラズマCVD装置における気化器17に脱水処理を行ったニッケルアセチルアセトナート、気化器18に鉄アセチルアセトナート、気化器13にバリウムジビバロイルメタン、気化器14にストロンチウムジビバロイルメタン、気化器15にテトライソプロポキシチタンを入れ、それぞれ160°C、130°C、235°C、235°C、40°Cに加熱し保持しておく。バルブ23、24、29、30を開きアルゴンキャリア(気化器17、18にそれぞれ流量20SCCM、30SCCM)とともにニッケルアセチルアセトナートの蒸気と鉄アセチルアセトナートの蒸気と反応ガスとしての酸素(流量15SCCM)を排気系11により減圧された反応チャンバー6内に導入し、プラズマを発生(電力1.4W/cm²)させ、2分間減圧下(5Pa)で反応を行い、550°Cに加熱した下地基板(120回転/分)10上にNi_xFe_{3-x}O₄膜を50nm成膜し、バルブ23、24、29、30を閉じた。

【0053】さらに引き続き真空を保ったままバルブ19、20、21、25、26、27を開き、キャリアガス(気化器13、14、15にそれぞれ流量25、30、5SCCM)により、バリウムジビバロイルメタン、ストロンチウムジビバロイルメタンおよびテトライソプロポキシチタンの蒸気を反応ガスである酸素(流量10SCCM)とともに反応チャンバー6内に導入し、プラズマ中(電力1.4W/cm²)で15分間減圧下(7Pa)で反応を行い、Ni_xFe_{3-x}O₄膜上にBa_{1-x}Sr_xTiO₃膜を1.6μm成膜し、Ba_{1-x}Sr_xTiO₃/Ni_xFe_{3-x}O₄膜を作製した。そして、Ba_{1-x}Sr_xTiO₃/Ni_xFe_{3-x}O₄を形成した下地基板を真空チャンバーから取り出し、スパッタ法により対向電極(白金膜)を100nm形成し、薄膜コンデ

ンサ(試料番号2-a)を作製した。スパッタ条件は、プラズマパワー60W、基板温度550°C、ガス圧2Pa、成膜時間15分である。

【0054】また比較のために、スパッタ法によりSi基板上に形成した白金膜上にNi_xFe_{3-x}O₄膜を作製せずに直接Ba_{1-x}Sr_xTiO₃膜を同様にプラズマCVD法で、対向電極(白金)をスパッタ法で形成した薄膜コンデンサ(試料番号2-b)を作製した。

【0055】電子線マイクロアナライザーにより膜組成を解析したところ、薄膜コンデンサ(2-a)の下地層はNi_{0.5}Fe_{2.5}O₄で、薄膜コンデンサ(2-a)および(2-b)の誘電体層はいずれもBa_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃であった。

【0056】LCRメータにより測定した薄膜コンデンサ(2-a)および(2-b)の室温における比誘電率、誘電損失(1kHz、1V)は、薄膜コンデンサ(2-a)がそれぞれ3100、2.0%であり、薄膜コンデンサ(2-b)はそれぞれ2800、2.9%であった。絶縁抵抗は薄膜コンデンサ(2-a)、(2-b)ともに10⁹Ω·cm以上であった。直流破壊電圧は、薄膜コンデンサ(2-a)が1.7MV/cm、薄膜コンデンサ(2-b)が1.2MV/cmであった。

【0057】つぎに、Si基板上に形成した白金膜上に本成膜方法における上記成膜条件で、Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜、Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃膜、Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃/Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜を成膜し、反射高速電子線回折(RHEED)およびX線回折により結晶構造及び結晶配向性の解析を行った。その結果Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜は(100)面に配向していた。そして、下地膜としてNi_{0.5}Fe_{2.5}O₄の(100)配向膜を用いることにより、Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃/Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜におけるBa_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃層は、直接基板上に形成した場合と比較して、強い(100)配向性を示すとともに、結晶性も大幅に向上していた。

【0058】高分解能の走査型電子顕微鏡を用いて、Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃/Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜の破断面と表面を観察した。その結果、Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃層は非常に緻密で粒径は約0.22μmであった。

【0059】スピネル型酸化物膜として、上記以外の組成の膜を用いた場合や、誘電体薄膜として組成の異なるBa_{1-x}Sr_xTiO₃膜を用いた場合や、Pb_{1-(Mg_{1/3},Nb_{2/3})1-y}Ti_yO₃膜を用いた場合においても同様に、下地層として上記スピネル型酸化物膜を用いることにより、直接電極上に誘電体薄膜を作製した場合と比較して、より良好な特性を示す薄膜コンデンサが得られた。代表的な結果を表2に示す。

【0060】

【表2】

試料 番号	バネル型酸化物下地層		ペロブスカイト型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性		
	組成	膜厚 (nm)	組成	膜厚 (nm)	比誘電率	$\tan \delta$	直流破壊電圧 (MV/cm)
2-a	$\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	50	$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$	1.6	3100	2.0(%)	1.7(MV/cm)
2-b	なし	-			2800	2.9	1.2
2-c	$\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$	60	$\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$	4.0	1500	1.9	1.9
2-d	なし	-			1200	3.0	1.4
2-e	$\text{CO}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$	50	BaTiO_3	2.3	1900	2.4	1.5
2-f	なし	-			1600	3.6	1.4
2-g	Co_3O_4	40	SrTiO_3	0.6	320	1.4	1.9
2-h	なし	-			190	2.0	1.4
2-i	MgAl_2O_4	40	PbTiO_3	1.8	280	2.1	1.4
2-j	なし	-			200	2.8	1.0
2-k	$\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$	70	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	2.0	9200	3.0	1.2
2-l	なし	-			8000	4.5	0.7
2-m	Co_3O_4	30	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$	0.4	12000	2.6	1.1
2-n	なし	-			9500	3.7	0.8

(備考)

2-a, c, e, g, i, k, m は本実施例

2-b, d, f, h, j, l, n は比較例

【0061】なお出発原料として、スピネル型酸化物膜の作製には β -ジケトン系金属錯体を用いた。ペロブスカイト型誘電体薄膜の作製には、バリウム源にBa (DPM)₂、ストロンチウム源にSr (DPM)₂、チタン源にTi (C₃H₇O)₄およびTi (DPM)₂・(C₃H₇O)₂、鉛源にPb (DPM)₂およびPb (C₂H₅)₄、マグネシウム源にMg (DPM)₂およびMg (acac)₂、ニオブ源にNb (C₂H₅O)₅およびNb (DPM)₂・C₁₃を用いた。

【0062】さらに、金属電極として、Pt以外の金属材料、例えばニッケル、パラジウム、銀/パラジウム合金、銅などを用いた場合や、それらの成膜方法としてスパッタ法、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法の何れを用いた場合においても同等の特性を示す薄膜コンデンサが得られることを確認した。

【0063】(実施例3) 図4において、Si基板41上に、(100)面に配向したNaCl型酸化物薄膜としてのNiO膜42を設け、このNiO膜42上に金属*50

*電極としての白金膜43を設け、この白金43上に、(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜としてのBa_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃膜44を設け、さらに金属電極としての白金膜45を設けている。ここで実施例3における薄膜コンデンサの製造方法について説明する。図2のプラズマCVD装置における気化器17に脱水処理を行ったニッケルアセチルアセトナート、気化器40にバリウムジビパロイルメタン、気化器14にストロンチウムジビパロイルメタン、気化器15にテトライソブロボキシチタンを入れ、それぞれ160℃、235℃、240℃、40℃に加熱し保持しておく。バルブ23、29を開きアルゴンキャリア(流量20SCCM)とともにニッケルアセチルアセトナートの蒸気と反応ガスとしての酸素(流量10SCCM)を排気系11により減圧された反応チャンバー6内に導入し、プラズマを発生(電力1.4W/cm²)させ、3分間減圧下(5Pa)で反応を行い、600℃に加熱した下地基板(120回転/分)10上にNiO膜を60nm成膜し、バルブ23、

29を閉じた。 NiO 膜/ Si 基板を室温まで冷却した後取り出し、rfマグネットロンスパッタ装置により白金薄膜を NiO 膜上に形成した。スパッタ条件は、プラズマ40W、ガス圧1.0Pa、基板温度600°C、成膜時間20分である。なお、 Pt 膜の膜厚は80nmである。

【0064】そして、 Pt 膜/ NiO 膜/ Si 基板を室温まで冷却した後取り出しアラズマCVD装置の電極7上に取り付け、排気系11により反応チャンバー内を減圧するとともに、 Pt 膜/ NiO 膜/ Si 基板を600°Cに加熱する。 Pt 膜/ NiO 膜/ Si 基板が600°Cまで加熱された後、バルブ19, 20, 21, 25, 26, 27を開き、キャリアガス(気化器13、14、15にそれぞれ流量25、3030、5SCCM)により、バリウムジビパロイルメタン、ストロンチウムジビパロイルメタン¹およびテトライソプロポキシチタンの蒸気を反応ガスである酸素(流量10SCCM)とともに反応チャンバー6内に導入し、プラズマ中(電力1.4W/cm²)で15分間減圧下(7Pa)で反応を行い、 Pt 膜上に $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 膜を2.2μm成膜し、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3/\text{Pt}/\text{NiO}$ 膜を作製した。そして、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3/\text{Pt}/\text{NiO}$ 膜を形成した Si 基板を真空チャンバーから取り出し、スパッタ法により対向電極(白金膜)を100nm形成し、薄膜コンデンサ(試料番号3-a)を作製した。スパッタ条件は、プラズマ50W、ガス圧1.4Pa、基板温度600°C、成膜時間15分である。

【0065】また比較のために、スパッタリング法により Si 基板上に NiO 膜を作製せずに直接 Pt 膜を形成し、さらに Pt 膜上に $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 膜を同様にアラズマCVD法で、対向電極(白金)をスパッタ法で形成した薄膜コンデンサ(試料番号3-b)を作製した。

【0066】電子線マイクロアナライザ(EPMA)により分析した薄膜コンデンサ(3-a)および(3-b)の誘電体層の組成は $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ であった。

【0067】LCRメータにより測定した薄膜コンデン

サ(3-a)および(3-b)の室温における比誘電率、誘電損失(1kHz, 1V)は、薄膜コンデンサ(3-a)がそれぞれ4000、1.7%であり、薄膜コンデンサ(3-b)はそれぞれ2100、1.8%であった。絶縁抵抗は薄膜コンデンサ(3-a)、(3-b)ともに $10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上であった。直流破壊電圧は、薄膜コンデンサ(3-a)が1.8MV/cm、薄膜コンデンサ(3-b)が1.5MV/cmであった。

【0068】つぎに、 Si 基板上に、本成膜方法における上記成膜条件で、 NiO 膜、 Pt 膜、 Pt/NiO 膜、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 膜、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{Pt}/\text{NiO}$ 膜を成膜し、反射高速電子線回折(RHEED)およびX線回折により結晶構造及び結晶配向性の解析を行った。その結果 NiO 膜は(100)面に配向していた。 Pt 膜は無配向であった。そして、下地膜として NiO の(100)配向膜を用いることにより、 Pt/NiO 膜における Pt 層は(100)に配向していた。また、下地膜として Pt の(100)配向膜を用いることにより、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{Pt}/\text{NiO}$ 膜における $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 層は、直接基板上に形成した場合と比較して、強い(100)配向性を示すとともに、結晶性も大幅に向上していた。

【0069】高分解能の走査型電子顕微鏡を用いて、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{Pt}/\text{NiO}$ 膜の破断面と表面を観察した。その結果、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 層は非常に緻密で粒径は約0.2μmであった。

【0070】 NaCl 型酸化物膜として、上記 Ni 酸化物以外に Co 酸化物膜や Mg 酸化物膜を用いた場合や、誘電体薄膜として組成の異なる $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 膜を用いた場合や、 $\text{Pb}\{(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\}\text{O}_3$ 膜を用いた場合においても同様に、下地層として上記 NaCl 型酸化物膜を用いることにより、直接電極上に誘電体薄膜を作製した場合と比較して、より良好な特性を示す薄膜コンデンサが得られた。代表的な結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

試料番号	NaCl型酸化物下地層		Pt膜	ペロブスカイト型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性			
	組成	膜厚 (nm)		組成	膜厚 (nm)	比誘電率 (ϵ_r)	$\tan \delta$	直流破壊電圧 (MV/cm)	
3-a	NiO	60(nm)	80	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$	2.2	4000	1.7(%)	1.8(MV/cm)	
3-b	なし	-				2100	1.8	1.5	
3-c	CoO	300	150	$Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$	0.5	2700	1.9	1.5	
3-d	なし	-				1600	3.0	0.9	
3-e	NiO	20	40	$Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$	2.0	1050	0.9	2.0	
3-f	なし	-				720	2.4	1.4	
3-g	$Li_{0.4}Co_{0.6}O$	100	80	$BaTiO_3$	3.3	1900	1.7	2.0	
3-h	なし	-				1450	1.9	1.7	
3-i	$Li_{0.2}Co_{0.8}O$	90	80	$SrTiO_3$	1.8	400	1.3	1.7	
3-j	なし	-				820	2.0	1.5	
3-k	MgO	100	200	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.3}Ti_{0.7}O_3$	2.1	9800	2.6	1.2	
3-l	なし	-				7900	2.8	0.9	
3-m	$Li_{0.2}Co_{0.8}O$	100	50	$PbTiO_3$	2.0	240	2.2	1.2	
3-n	なし	-				230	3.4	1.1	
3-o	MgO	40	100	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	2.2	9500	2.0	1.3	
3-p	なし	-				9000	3.0	0.9	
3-q	MgO	60	80	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.6}Ti_{0.4}O_3$	0.6	6600	2.4	1.0	
3-r	なし	-				4700	4.5	0.6	

(備考)

3-a, c, e, g, i, k, m, o, q は本実施例

3-b, d, f, h, j, l, n, p, r は比較例

【0072】なお出発原料として、NaCl型酸化物膜の作製には β -ジケトン系金属錯体を用いた。ペロブスカイト型誘電体薄膜の作製には、バリウム源にBa(DPM)₂、ストロンチウム源にSr(DPM)₂、チタン源にTi(C₃H₇O)₄およびTi(DPM)₂・(C₃H₇O)₂、鉛源にPb(DPM)₂およびPb(C₂H₅)₄、マグネシウム源にMg(DPM)₂およびMg(acac)₂、ニオブ源にNb(C₂H₅O)₅およびNb(DPM)₂・C₁₃を用いた。

【0073】さらに、金属電極として、Pt以外の金属材料、例えばニッケル、パラジウム、銀/パラジウム合金、銅などを用いた場合や、それらの成膜方法としてスパッタ法、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法の何れを用いた場合においても同等の特性を示す薄膜コンデンサが得られることを確認した。

【0074】(実施例4)図5において、Si基板51上に、(100)面に配向したスピネル型酸化物薄膜としてのNi_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜52を設け、このNi

*0.5 Fe_{2.5}O₄膜52上に金属電極としての白金膜53を設け、この白金膜53上に、(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜としてのBa_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃膜54を設け、さらに金属電極としての白金膜55を設けている。

【0075】ここで、実施例4における薄膜コンデンサの製造方法について説明する。出発原料には β -ジケトン系金属錯体のニッケルアセチルアセトナート{Ni(acac)₂・H₂O, acac=C₅H₇O₂}、鉄アセチルアセトナート{Fe(acac)₃}、バリウムジビパロイルメタン{Ba(DPM)₂, DPM=C₁₁H₁₉O₂}、ストロンチウムジビパロイルメタン{Sr(DPM)₂}およびテトライソプロキシチタン{Ti(C₃H₇O)₄}を用いた。

【0076】図2のプラズマCVD装置における気化器17に脱水処理を行ったニッケルアセチルアセトナート、気化器18に鉄アセチルアセトナート、気化器13にバリウムジビパロイルメタン、気化器14にストロン

チウムジビパロイルメタン、気化器15にテトライソプロポキシチタンを入れ、それぞれ160°C、130°C、235°C、235°C、40°Cに加熱し保持しておく。バルブ23、24、29、30を開きアルゴンキャリア（気化器17、18にそれぞれ流量20SCCM、30SCCM）とともにニッケルアセチルアセトナートの蒸気と鉄アセチルアセトナートの蒸気と反応ガスとしての酸素（流量15SCCM）を排気系11により減圧された反応チャンバー6内に導入し、プラズマを発生（電力1.4W/cm²）させ、4分間減圧下（5Pa）で反応を行い、550°Cに加熱した下地基板（120回転/分）10上にNi_xFe_{1-x}O₄膜を90nm成膜し、バルブ23、24、29、30を閉じた。

【0077】Ni_xFe_{1-x}O₄膜を形成したSi基板を室温まで冷却した後取り出し、rfマグネットロンスパッタ装置により白金薄膜をNi_xFe_{3-x}O₄膜上に形成した。スパッタ条件は、プラズマ40W、ガス圧1.0Pa、基板温度600°C、成膜時間25分である。なお、Pt膜の膜厚は100nmである。

【0078】そして、Pt/Ni_xFe_{3-x}O₄膜を形成したSi基板を室温まで冷却した後取り出しプラズマCVD装置の電極7上に取り付け、排気系11により反応チャンバー内を減圧するとともに、600°Cに加熱する。Pt/Ni_xFe_{3-x}O₄膜を形成したSi基板が600°Cまで加熱された後、バルブ19、20、21、25、26、27を開き、キャリアガス（気化器13、14、15にそれぞれ流量25、30、5SCCM）により、バリウムジビパロイルメタン、ストロンチウムジビパロイルメタン）およびテトライソプロポキシチタンの蒸気を反応ガスである酸素（流量10SCCM）とともに反応チャンバー6内に導入し、プラズマ中（電力1.4W/cm²）で15分間減圧下（7Pa）で反応を行い、Pt/Ni_xFe_{3-x}O₄膜上にBa_{1-x}Sr_xTiO₃膜を約1.9μm成膜し、Ba_{1-x}Sr_xTiO₃/Pt/Ni_xFe_{3-x}O₄膜を作製した。そして、Ba_{1-x}Sr_xTiO₃/Pt/Ni_xFe_{3-x}O₄を形成したSi基板を真空チャンバーから取り出し、スパッタ法により対向電極（白金膜）を100nm形成し、薄膜コンデンサ（試料番号4-a）を作製した。スパッタ条件は、プラズマ50W、ガス圧1.4Pa、基板温度600°C、成膜時間15分である。

【0079】また比較のために、Si基板上にPt/Ni_xFe_{3-x}O₄膜を作製せずに直接Ba_{1-x}Sr_xTiO₃膜を同様にプラズマCVD法で、対向電極（白金）をスパッタ法で形成した薄膜コンデンサ（試料番号

4-b）を作製した。

【0080】電子線マイクロアナライザー（EPMA）により分析した薄膜コンデンサ（4-a）および（4-b）の誘電体層の組成はいずれもBa_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃であった。また、薄膜コンデンサ（4-a）のスピネル型酸化物薄膜の組成はNi_{0.5}Fe_{2.5}O₄であった。

【0081】LCRメータにより測定した薄膜コンデンサ（4-a）および（4-b）の室温における比誘電率、誘電損失（1kHz、1V）は、薄膜コンデンサ（4-a）がそれぞれ4100、1.8%であり、薄膜コンデンサ（4-b）はそれぞれ2100、1.8%であった。絶縁抵抗は薄膜コンデンサ（4-a）、（4-b）ともに10⁹Ω·cm以上であった。直流破壊電圧は、薄膜コンデンサ（2-a）が1.7MV/cm、薄膜コンデンサ（2-b）が1.2MV/cmであった。

【0082】つぎに、Si基板上に本成膜方法における上記成膜条件で、Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜、Pt膜、Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃膜、Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/Pt/Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜を成膜し、反射高速電子線回折（RHEED）およびX線回折により結晶構造及び結晶配向性の解析を行った。その結果Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜は（100）面に配向していた。またPt膜は無配向であった。そして、下地膜としてPtの（100）配向膜を用いることにより、Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/Pt/Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜におけるBa_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃層は、直接基板上に形成した場合と比較して、強い（100）配向性を示すとともに、結晶性も大幅に向上していた。

【0083】高分解能の走査型電子顕微鏡を用いて、Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/Pt/Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄膜の破断面と表面を観察した。その結果、Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃層は非常に緻密で粒径は約0.22μmであった。

【0084】スピネル型酸化物膜として、上記以外の組成の膜を用いた場合や、誘電体薄膜として組成の異なるBa_{1-x}Sr_xTiO₃膜を用いた場合や、Pb{（Mg_{1/3},Nb_{2/3}）_{1-y}Ti_y}O₃膜を用いた場合においても同様に、下地層として上記スピネル型酸化物膜を用いることにより、直接電極上に誘電体薄膜を作製した場合と比較して、より良好な特性を示す薄膜コンデンサが得られた。代表的な結果を表4に示す。

【0085】

【表4】

試料番号	スピネル型酸化物下地層		Pt膜 (nm)	ペロブスカイト型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性			
	組成	膜厚 (nm)		組成	膜厚 (μm)	比誘電率	tan δ	直流破壊電圧 (V)	
4-a	$\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	90	100	$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$	1.9	4100	1.8(3)	1.7MV/cm	
4-b	なし	—				2100	1.8	1.3	
4-c	Co_3O_4	150	70	BaTiO_3	0.7	1600	2.0	1.6	
4-d	なし	—				1050	3.2	1.1	
4-e	MgAl_2O_4	200	150	SrTiO_3	2.0	360	1.3	1.9	
4-f	なし	—				200	2.7	1.4	
4-g	$\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_4$	120	80	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$	1.0	1200	2.5	1.7	
4-h	なし	—				920	3.4	1.3	
4-i	$\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$	320	100	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$	3.8	8400	2.4	1.6	
4-j	なし	—				7000	2.9	1.4	
4-k	$\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$	100	60	PbTiO_3	1.8	290	2.0	1.5	
4-l	なし	—				140	3.8	1.2	
4-m	Co_3O_4	160	50	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	2.0	1000	2.1	1.0	
4-n	なし	—				7800	4.5	0.7	

(備考)

4-a, c, e, g, i, k, mは本実施例

4-b, d, f, h, j, l, nは比較例

【0086】なお出発原料として、スピネル型酸化物膜の作製には β -ジケトン系金属錯体を用いた。ペロブスカイト型誘電体薄膜の作製には、バリウム源にBa(DPM)₂、ストロンチウム源にSr(DPM)₂、チタン源にTi(C₃H₇O)₄およびTi(DPM)₂・(C₃H₇O)₂、鉛源にPb(DPM)₂およびPb(C₂H₅)₄、マグネシウム源にMg(DPM)₂及びMg(acac)₂、ニオブ源にNb(C₂H₅O)₅およびNb(DPM)₂・C₁₃を用いた。

【0087】さらに、金属電極として、Pt以外の金属材料、例えばニッケル、パラジウム、銀/パラジウム合金、銅などを用いた場合や、それらの成膜方法としてスパッタ法、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法の何れを用いた場合においても同等の特性を示す薄膜コンデンサが得られることを確認した。

【0088】(実施例5)図6において、金属電極としての白金基板61を設け、この白金基板61上に、(100)面に配向したNaCl型酸化物薄膜としてのNiO膜62を設け、このNiO膜62上に(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜としてのBa_{0.7}

* Sr_{0.3}TiO₃膜63を設け、さらに金属電極としての白金膜64を設けている。

【0089】ここで、実施例6における薄膜コンデンサの製造方法について説明する。まず、白金基板(Pt膜/Si基板)を、図2に示したプラズマCVD装置の基板加熱ヒータ内臓の電極7に取り付け、600°Cに加熱した後、NaCl酸化物薄膜およびペロブスカイト型誘電体薄膜を作製する。以下に、プラズマCVDによるNaCl酸化物薄膜およびペロブスカイト型誘電体薄膜の

作製について詳細に説明する。出発原料として、 β -ジケトン系金属錯体のニッケルアセチルアセトナート{Ni(acac)₂・H₂O、acac=C₅H₇O₂}、バリウムジビパロイルメタン{Ba(DPM)₂、DPM=C₁₁H₁₉O₂}、ストロンチウムジビパロイルメタン{Sr(DPM)₂}およびイソプロポキシチタン{Ti(C₃H₇O)₄}を用いた。図2のプラズマCVD装置における気化器17に脱水処理を行ったニッケルアセチルアセトナート、気化器13にバリウムジビパロイルメタン、気化器14にストロンチウムジビパロイルメタン、気化器15にイソプロポキシチタンを入れ、それぞれ1

25

60°C、235°C、240°C、40°Cに加熱し保持しておく。バルブ23、29を開きアルゴンキャリア（流量20SCCM）とともにニッケルアセチルアセトナートの蒸気と反応ガスとしての酸素（流量10SCCM）を排気系11により減圧された反応チャンバー6内に導入し、プラズマを発生（電力1.4W/cm²）させ、1分間減圧下（5Pa）で反応を行い、600°Cに加熱した下地基板（120回転/分）10上にNiO膜を20nm成膜し、バルブ23、29を閉じた。

【0090】さらに引き続き真空を破らずにバルブ19、20、21、25、26、27を開き、キャリアガス（気化器13、14、15にそれぞれ流量2.5、2.5、5SCCM）により、バリウムジビパロイルメタン、ストロンチウムジビパロイルメタンおよびイソプロポキシチタンの蒸気を反応ガスである酸素（流量10SCCM）とともに反応チャンバー6内に導入し、プラズマ中（電力1.4W/cm²）で16分間減圧下（7Pa）で反応を行い、NiO膜上にBa_{1-x} Sr_x TiO₃膜を2μm成膜し、Ba_{1-x} Sr_x TiO₃ / NiO膜を作製した。そして、Ba_{1-x} Sr_x TiO₃ / NiOを形成した下地基板を真空チャンバーから取り出し、スパッタ法により対向電極（白金膜）を100nm形成し、薄膜コンデンサ（試料番号6-a）を作製した。スパッタ条件は、プラズマパワー50W、基板温度600°C、ガス圧1.5Pa、スパッタ時間15分である。

【0091】また比較のために、スパッタ法によりSi基板上に形成した白金膜上にNiO膜を作製せずに直接Ba_{1-x} Sr_x TiO₃膜を同様にプラズマCVD法で、対向電極（白金）をスパッタ法で形成した薄膜コンデンサ（試料番号6-b）を作製した。

【0092】電子線マイクロアナライザーにより膜組成を解析したところ、薄膜コンデンサ（6-a）および（6-b）いずれも誘電体層はBa_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃であった。

【0093】LCRメータにより測定した薄膜コンデンサ（6-a）および（6-b）の室温における比誘電

10

26

率、誘電損失（1kHz、1V）は、薄膜コンデンサ（6-a）がそれぞれ4300、1.5%であり、薄膜コンデンサ（6-b）はそれぞれ2700、1.9%であった。絶縁抵抗は薄膜コンデンサ（6-a）、（6-b）ともに10⁹ Ω·cm以上であった。直流破壊電圧は、薄膜コンデンサ（6-a）が1.9MV/cm、薄膜コンデンサ（6-b）が1.6MV/cmであった。

【0094】次に、白金基板上に本成膜方法における上記成膜条件で、NiO膜、Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃膜、Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃ / NiO膜を成膜し、反射高速電子線回折（RHEED）およびX線回折により結晶構造及び結晶配向性の解析を行った。その結果NiO膜は（100）面に配向していた。そして、下地膜としてNiOの（100）配向膜を用いることにより、Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃ / NiO膜におけるBa_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃層は、直接基板上に形成した場合と比較して、強い（100）配向性を示すとともに、結晶性も大幅に向上了していた。

20

【0095】高分解能の走査型電子顕微鏡を用いて、Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃ / NiO膜の破断面と表面を観察した。その結果、Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃層は非常に緻密で粒径は約0.20μmであった。

30

【0096】NaC1型酸化物膜として、上記Ni酸化物以外にCo酸化物膜やMg酸化物膜を用いた場合や、誘電体薄膜として組成の異なるBa_{1-x} Sr_x TiO₃膜を用いた場合や、Pb_{1-y} (Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1-y} Ti_y O₃膜を用いた場合においても同様に、下地層として上記NaC1型酸化物膜を用いることにより、直接電極上に誘電体薄膜を作製した場合と比較して、より良好な特性を示す薄膜コンデンサが得られた。また、NaC1型酸化物膜の代わりに、スピネル型酸化物薄膜を用いた場合においても同様に良好な特性を示す薄膜コンデンサが得られた。代表的な結果を表5に示す。

【0097】

【表5】

試料番号	下地層		ペロブスカイト型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性		
	組成	膜厚	組成	膜厚	比誘電率	t a m δ	直流破壊電圧
5-a	NiO	20(nm)	Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	2.0	4800	1.5(%)	1.9(MV/cm)
5-b	なし	-		(nm)	2700	1.9	1.6
5-c	Li _{0.3} Ni _{0.7} O	50	Pb(Mg _{1/3} ,Nb _{2/3}) _{0.3} Ti _{0.7} O ₃	1.0	10000	2.1	1.4
5-d	なし	-			8800	3.4	1.0
5-e	MgO	15	BaTiO ₃	4.0	1900	2.0	1.5
5-f	なし	-			1600	2.7	1.0
5-g	CoO	30	SrTiO ₃	1.9	370	1.8	2.1
5-h	なし	-			290	2.2	1.9
5-i	Li _{0.1} Co _{0.9} O	100	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	0.5	3500	1.8	2.0
5-j	なし	-			3000	1.9	2.0
5-k	Co ₃ O ₄	40	Pb(Mg _{1/3} ,Nb _{2/3}) _{0.2} Ti _{0.8} O ₃	0.5	11000	2.5	1.0
5-l	なし	-			9600	3.9	0.8
5-m	Ni _{0.4} Fe _{2.6} O ₄	90	Ba _{0.3} Sr _{0.7} TiO ₃	1.0	1200	2.4	1.7
5-n	なし	-			920	3.5	1.4
5-o	MgAl ₂ O ₄	25	PbTiO ₃	1.8	290	2.1	1.7
5-p	なし	-			150	3.6	1.2
5-q	Zn _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	150	Pb(Mg _{1/3} ,Nb _{2/3})O ₃	2.2	10000	2.0	1.1
5-r	なし	-			7800	4.0	0.8
5-s	Co _{0.2} Fe _{2.8} O ₄	60	Pb(Mg _{1/3} ,Nb _{2/3}) _{0.8} Ti _{0.2} O ₃	1.8	11000	2.1	1.4
5-t	なし	-			1000	2.6	1.0

(備考)

5-a, c, e, g, i, k, m, o, q, sは本実施例

5-b, d, f, h, j, l, n, p, r, tは比較例

【0098】なお出発原料として、NaC1型酸化物膜およびスピニル型酸化物薄膜の作製には β -ジケトン系金属錯体を用いた。ペロブスカイト型誘電体薄膜の作製には、バリウム源にBa(DPM)₂、ストロンチウム源にSr(DPM)₂、チタン源にTi(C₃H₇O)₄およびTi(DPM)₂・(C₃H₇O)₂、鉛源にPb(DPM)₂およびPb(C₂H₅O)₄、マグネシウム源にMg(DPM)₂およびMg(acac)₂、ニオブ源にNb(C₂H₅O)₅およびNb(DPM)₂・C₁₃を用いた。

【0099】また、金属電極基板として、Pt以外の金*

40*属電極材料、例えばニッケル、パラジウム、銀/パラジウム合金、銅などを用いた場合においても同等の特性を示す薄膜コンデンサが得られることを確認した。

【0100】薄膜コンデンサの外観図の一例を図7に示す。上記方法で作製した後、基板を3.3mm×1.6mmに切断する。そして、金属リード線75をそれぞれの電極上に半田付けし、エポキシ系樹脂76で全体をモールドしている。このコンデンサの容量は100pFであった。また図7において、71は金属電極基板(白金基板)、72はNaC1型酸化物膜またはスピニル型酸化物薄膜、73はペロブスカイト型誘電体薄膜、74は

金属電極（白金膜）である。

【0101】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、電極としての金属基板または非電極基板上に直接または間接的に下部電極が形成され、その上に直接または間接的に誘電体薄膜層が形成され、その上に直接または間接的に上部電極が形成されている薄膜コンデンサであって、前記誘電体薄膜層が、(100)面に配向したペロブスカイト型誘電体薄膜層であり、かつ前記誘電体薄膜層より下のいずれかの部分に、(100)に配向されたNaC1型酸化物薄膜層及び(100)に配向されたスピネル型酸化物薄膜層から選ばれる少なくとも一つの層を有することにより、成膜初期から高い結晶性と配向性を示す薄膜コンデンサを安価に得ることができ、小型化・大容量化を可能とする薄膜コンデンサを実現できる。

【0102】次に本発明の薄膜コンデンサの製造方法の構成によれば、前記薄膜コンデンサを効率良く合理的に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の薄膜コンデンサを示す断面概略図である。

【図2】本発明の一実施例の薄膜コンデンサの下地層と誘電体層を成膜するために使用するプラズマCVD装置を示す概略図である。

【図3】本発明の実施例2の薄膜コンデンサを示す断面概略図である。

【図4】本発明の実施例3の薄膜コンデンサを示す断面概略図である。

【図5】本発明の実施例4の薄膜コンデンサを示す断面概略図である。

【図6】本発明の実施例5の薄膜コンデンサを示す断面概略図である。

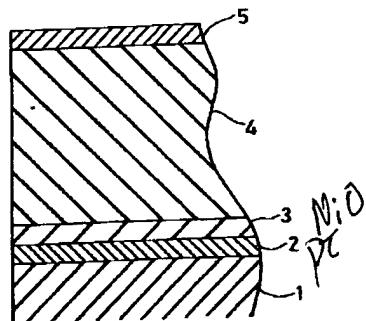
【図7】本発明の実施例6の薄膜コンデンサを示す部分切り欠き断面概略図である。

【符号の説明】

- 1 Si基板
- 2 金属電極（白金膜）
- 3 NaC1型酸化物薄膜（NiO膜）
- 4 ペロブスカイト型誘電体薄膜（Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃膜）
- 5 金属電極（白金膜）
- 6 反応チャンバー

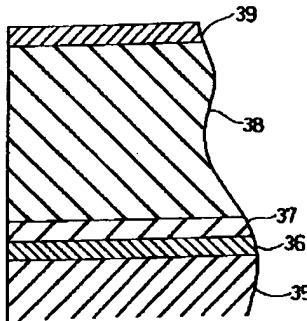
- 7 基板加熱ヒータ内臓の電極
- 8 電極
- 9 高周波電源
- 10 下地基板
- 11 排気系
- 12 基板回転機構
- 13~18 気化器
- 19~30 バルブ
- 31 キャリアガスのアルゴンボンベ
- 32 酸素ボンベ
- 35 Si基板
- 36 金属電極（白金膜）
- 37 スピネル型酸化物薄膜（Ni_{0.5} Fe_{2.5} O₄膜）
- 38 ペロブスカイト型誘電体薄膜（Ba_{0.8} Sr_{0.2} TiO₃膜）
- 39 金属電極（白金膜）
- 41 Si基板
- 42 NaC1型酸化物薄膜（NiO膜）
- 43 金属電極（白金膜）
- 44 ペロブスカイト型誘電体薄膜（Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃膜）
- 45 金属電極（白金膜）
- 51 Si基板
- 52 スピネル型酸化物薄膜（Ni_{0.5} Fe_{2.5} O₄膜）
- 53 金属電極（白金膜）
- 54 ペロブスカイト型誘電体薄膜（Ba_{0.6} Sr_{0.4} TiO₃膜）
- 55 金属電極（白金膜）
- 61 金属電極（白金基板）
- 62 NaC1型酸化物薄膜（NiO膜）
- 63 ペロブスカイト型誘電体薄膜（Ba_{0.7} Sr_{0.3} TiO₃膜）
- 64 金属電極（白金膜）
- 71 金属電極基板（白金基板）
- 72 NaC1型酸化物膜またはスピネル型酸化物薄膜
- 73 ペロブスカイト型誘電体薄膜
- 74 金属電極（白金膜）
- 75 金属リード線
- 76 エポキシ系樹脂（モールド樹脂）

【図1】

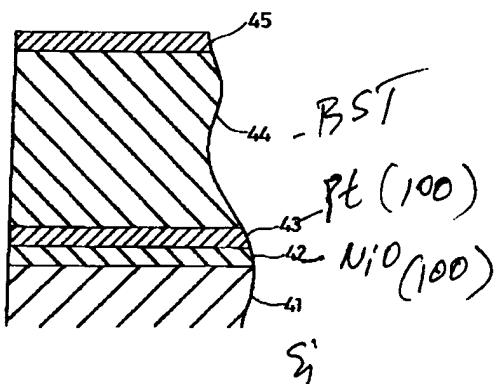


1 S I 基板
 2 金属性電極（白金膜）
 3 NaCl型酸化物薄膜（NiO膜）
 4 ペロブスカイト型酸化物薄膜（Ba_{0.6} Sr_{0.4} TiO₃膜）
 5 金属性電極（白金膜）

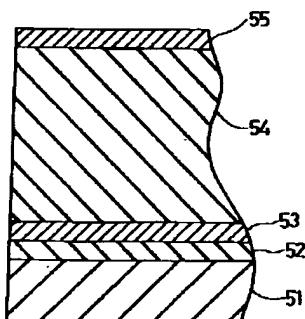
【図3】



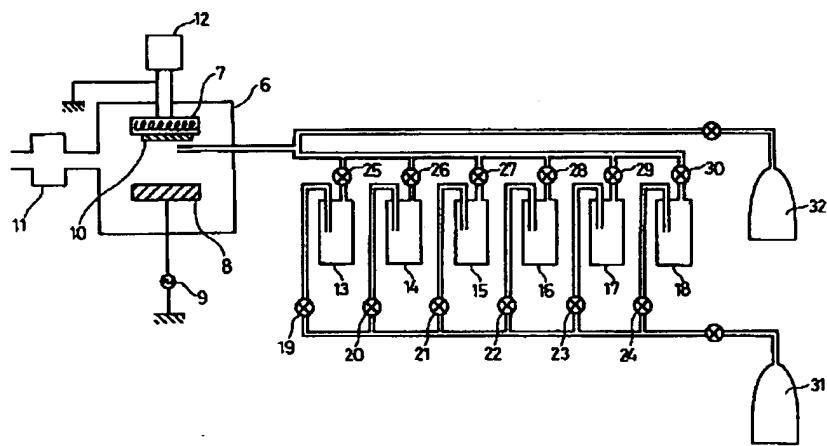
【図4】



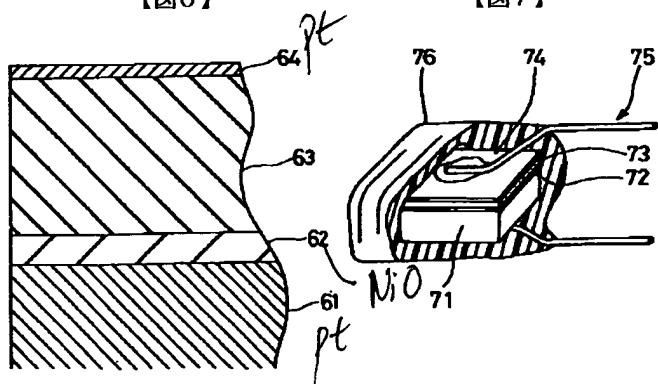
【図5】



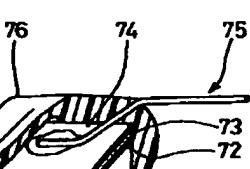
【図2】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 高山 良一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the miniaturization thin film capacitor which has a perovskite type crystal layer, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has high resistivity and outstanding dielectric characteristics, the barium-titanate (BaTiO₃) system ceramics which have the perovskite type crystal structure are broadly used considering the capacitor material as a center. on the other hand -- a strontium titanate (SrTiO₃) -- about 110 -- in K or more temperature, it is a cubic, and they are paraelectrics Although the dielectric constant of the ceramics which used the strontium titanate as the base is low compared with a barium-titanate system, the temperature characteristic has the feature that it is good and little dielectric loss is also. Moreover, by adding additives, such as barium and lead, and shifting the Curie point, in ordinary temperature, the ceramics of usual state dielectric and a high dielectric constant are obtained, and it is broadly used as a RF and a capacitor for high voltages. Moreover, Pb(Mg 1/3 and Nb 2/3)O₃ which is one of the typical eased type ferroelectrics Pb{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Ti_y}O₃ which is the composite material of a lead titanate Since a compound perovskite structure compound has big specific inductive capacity and a good direct-current bias property compared with a barium-titanate system dielectric, it is applied to the small mass multilayer capacitor etc.

[0003] While the movement of the formation of small lightweight of electronic parts or high integration of a semiconductor device becomes strong in recent years Barium-titanate system dielectric materials, strontium-titanate system dielectric materials, Pb {(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Ti_y}O₃ That it is possible to produce a small mass capacitor by thin-film-izing oxide material of the perovskite type crystal structure with a big dielectric constant called system dielectric materials etc. from a bird clapper Research of thin-film-izing is briskly done by various methods.

[0004] As the membrane formation method of the above-mentioned dielectric thin film, the spatter has been used conventionally (for example, Kijima et al., J.Appl.phys., vol.60, No.1, pp 361-367 (1986)). however, the composition control whose membrane formation speed needs expensive single crystal substrates, such as late (<10 nm/min) MgO, is difficult -- etc. -- there is a problem Although composition control is easy and it is suitable as the membrane formation method of a multicomponent system thin film, there is a problem in membranous quality, level difference covering nature, etc., and the sol-gel method studied briskly recently is industry. CVD is a method which has an advantage, like that composition control can form membranes on an easy large area substrate, and level difference covering nature is good, and was excellent as the membrane formation method of a perovskite type dielectric thin film (for example, M.Okada et al., Jpn.J.Appl.phys., vol.28, No.6, and pp 1030-1034 (1989)). Moreover, compared with a spatter, high-speed membrane formation of about 1 figure is possible. However, the membrane formation speed of the above-mentioned dielectric thin film by CVD is about about 3 micrometer/h, for example, needs about 40 minutes for membrane formation of a dielectric layer [for example, BaTiO₃] with a thickness of 2 micrometers (for example, B.S.Kwak et al., J.Appl.phys., vol.69, No.2, pp 767-772 (1991)). Therefore, in order to produce a cheap thin film capacitor, it is necessary to carry out high-speed membrane formation further. Moreover, also in which membrane formation methods, such as a spatter and CVD, when forming a direct dielectric thin film on the metal substrate metallurgy group thin film as an electrode, the crystalline layer (initial layer) which is not excellent exists in early stages of film growth. In case capacity is enlarged for the dielectric layer of a capacitor thin film-ization, i.e., by making it thin, an electrical property falls by existence of an initial layer.

[0005] On the other hand, a plasma CVD method is the membrane formation method using activity ** and the CVD reaction of plasma, and is performing decomposition and excitation of the start raw material by activity plasma. As compared with the above-mentioned CVD, enable membrane formation and high-speed membrane formation at low temperature. E.Fujii et al., Jpn.J.Appl.phys., vol.32, No.10B, and pp 1527-1529 (1993) -- [for example,] And A.Tomozawa et al., Journal of Magnetic Society of Japan, vol.17, No.2, pp 319-322 (1993).

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the conventional describing [above] plasma CVD method forms the above-mentioned dielectric thin film, the crystalline initial layer which is not excellent exists in early stages of film growth like the case of a spatter or CVD. for this reason, LaAlO₃ started to NaCl which started the oxide thin film of the aforementioned perovskite type crystal structure to the field (100), or the field (001) etc. -- it was needed to make it grow epitaxially on a single crystal substrate, and there was a problem of becoming expensive

[0007] this invention aims at offering the thin film capacitor which enables to obtain cheaply the thin film capacitor which shows high crystallinity and a high stacking tendency from the early stages of membrane formation, and a miniaturization and large-capacity-izing, and its manufacture method in order to solve the aforementioned conventional problem.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose the thin film capacitor of this invention A lower electrode is formed directly or indirectly on the metal substrate as an electrode, or a non-electrode substrate. It is the thin film capacitor by which a dielectric thin film layer is formed directly on it or indirectly, and the up electrode is formed directly or indirectly on it. The aforementioned dielectric thin film layer is a perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation to the field (100). And it is characterized by having at least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out to one below the aforementioned dielectric thin film layer of portions (100).

[0009] In the aforementioned composition, it is desirable to have at least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out to (100) between the lower electrode and the perovskite type dielectric thin film layer.

[0010] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that a perovskite type dielectric thin film is $TiO(Ba1-x Sr_x) 3$ or $(0 <= x <= 1.0) Pb\{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Ti_y\} O_3$ $(0 <= y <= 1.0)$.

[0011] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that it is at least one as which a NaCl type oxide thin film is chosen from a magnesium oxide thin film, a cobalt oxide thin film, and a nickel-oxide thin film.

[0012] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that it is the oxide thin film to which a spinel type oxide thin film makes a principal component at least one component chosen from iron, cobalt, and aluminum.

[0013] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that a direct lower electrode is formed on a non-electrode substrate, the NaCl type oxide thin film by which orientation was carried out to (100) is formed on it, the perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it.

[0014] Moreover, in the aforementioned composition, a direct lower electrode is formed on a non-electrode substrate. The spinel type orientation object thin film layer by which orientation was carried out on it to (100) is formed. It is desirable that the NaCl type oxide thin film by which orientation was carried out on it to (100) is formed, the perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it.

[0015] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that the NaCl type oxide thin film by which orientation was carried out to (100) is formed on a non-electrode substrate, a lower electrode is formed on it, the perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it.

[0016] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that the spinel type oxide thin film by which orientation was carried out to (100) is formed on a non-electrode substrate, a lower electrode is formed on it, the perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it.

[0017] Next, a lower electrode is formed directly [the manufacture method of the thin film capacitor of this invention] on the metal substrate as an electrode, or a non-electrode substrate, or indirectly. A dielectric thin film layer is formed directly on it or indirectly, and the up electrode is formed directly or indirectly on it. It is the manufacture method of a thin film capacitor that the aforementioned two electrodes are formed using at least one method chosen from the sputtering method, a vacuum deposition method, CVD, and a plasma CVD method. At least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type orientation object thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out for using a plasma CVD method for the inferior surface of tongue or the upper surface of the aforementioned lower electrode (100) is formed. It is characterized by forming the perovskite type dielectric thin film layer which used the plasma CVD method for the lower layer, and carried out orientation to the field (100) from the aforementioned up electrode.

[0018] In the aforementioned composition, it is desirable to form at least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out for using a plasma CVD method on a lower electrode (100), and to form a perovskite type dielectric thin film layer on it.

[0019] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that a perovskite type dielectric thin film is $TiO(Ba1-x Sr_x) 3$ or $(0 <= x <= 1.0) Pb\{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Ti_y\} O_3$ $(0 <= y <= 1.0)$.

[0020] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that it is at least one as which a NaCl type oxide thin film is chosen from a magnesium oxide thin film, a cobalt oxide thin film, and a nickel-oxide thin film.

[0021] Moreover, in the aforementioned composition, it is desirable that it is the oxide thin film to which a spinel type oxide thin film makes a principal component at least one component chosen from iron, cobalt, and aluminum.

[0022]

[Function] According to the composition of said this invention, a lower electrode is formed directly or indirectly on the metal substrate as an electrode, or a non-electrode substrate. It is the thin film capacitor by which a dielectric thin film layer is formed directly on it or indirectly, and the up electrode is formed directly or indirectly on it. The aforementioned dielectric thin film layer is a perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation to the field (100). And by having at least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out to one below the aforementioned dielectric thin film layer of portions (100) The thin film capacitor which shows high crystallinity and a high stacking tendency from the early stages of membrane formation can be obtained cheaply, and the thin film capacitor which enables miniaturization and large capacity-ization can be realized. That is, it

becomes possible to lose whether the fall of the property by the initial layer which existed in early stages of film formation of a dielectric thin film layer is lessened. This is influenced [which carried out orientation for having formed on the NaCl type oxide ground film which carried out priority orientation to (100), spinel type oxide ground films, or these oxide thin films (100)] of the crystalline array of a platinum ground film, and from the early stages of film formation, depends a crystalline good dielectric thin film on a bird clapper as formation is possible. Moreover, an orientation film is obtained irrespective of the kind (100) of ground substrate by using plasma CVD as the membrane formation method of the NaCl type oxide thin film which is a ground film, or a spinel type oxide thin film. It becomes unnecessary that is, to use an expensive single crystal substrate. Furthermore, by using plasma CVD as the membrane formation method of a dielectric thin film, the time which manufacture takes as compared with the case where the conventional membrane formation methods, such as a spatter and CVD, are used from a bird clapper as membrane formation of a large area is possible at high speed can be shortened sharply, and low-cost-ization is attained.

[0023] In the above, a perovskite type dielectric thin film layer has the desirable thickness of 0.1-3 micrometers, and a NaCl type oxide thin film layer and a spinel type oxide thin film layer have the desirable thickness of 20nm - 3 micrometers.

[0024] At least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out to (100) between the lower electrode and the perovskite type dielectric thin film layer as a desirable example in the above can be made to exist.

[0025] Moreover, in the above, $TiO(Ba1-x Sr_x)3$ or $(0 <= x <= 1.0) Pb\{Mg\frac{1}{3} and Nb\frac{2}{3}\}1-y Ti_y O_3$ ($0 <= y <= 1.0$) can be used as a perovskite type dielectric thin film as a desirable example.

[0026] Moreover, at least one chosen from a magnesium oxide thin film, a cobalt oxide thin film, and a nickel-oxide thin film as a NaCl type oxide thin film as a desirable example in the above can be used.

[0027] Moreover, the oxide thin film which makes a principal component at least one component chosen from iron, cobalt, and aluminum as a spinel type oxide thin film as a desirable example in the above can be used.

[0028] Moreover, the structure where the perovskite type dielectric thin film layer which the NaCl type oxide thin film by which the direct lower electrode was formed on the non-electrode substrate as a desirable example in the above, and orientation was carried out to (100) on it was formed, and carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it is employable.

[0029] Moreover, in the above, a direct lower electrode is formed on a non-electrode substrate as a desirable example. The spinel type orientation object thin film layer by which orientation was carried out on it to (100) is formed. The structure where the NaCl type oxide thin film by which orientation was carried out on it to (100) is formed, the perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it is employable.

[0030] Moreover, the structure where the perovskite type dielectric thin film layer which the NaCl type oxide thin film by which orientation was carried out to (100) on the non-electrode substrate as a desirable example in the above was formed, and the lower electrode was formed on it, and carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it is employable.

[0031] Moreover, the structure where the perovskite type dielectric thin film layer which the spinel type oxide thin film by which orientation was carried out to (100) on the non-electrode substrate as a desirable example in the above was formed, and the lower electrode was formed on it, and carried out orientation on it in the field (100) is formed, and the up electrode is formed on it is employable.

[0032] Next, according to the composition of the manufacture method of the thin film capacitor of this invention, the aforementioned thin film capacitor can be manufactured rationally efficiently. In the above, as an example, at least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out for using a plasma CVD method on a lower electrode (100) is formed, and a perovskite type dielectric thin film layer can be formed on it.

[0033] Moreover, it is desirable in order that that a perovskite type dielectric thin film is $TiO(Ba1-x Sr_x)3$ or $(0 <= x <= 1.0) Pb\{Mg\frac{1}{3} and Nb\frac{2}{3}\}1-y Ti_y O_3$ ($0 <= y <= 1.0$) may obtain the high stacking tendency from the early stages of membrane formation as an example in the above.

[0034] Moreover, it is desirable in order to obtain the high stacking tendency from the early stages of membrane formation as it is at least one as which a NaCl type oxide thin film is chosen from a magnesium oxide thin film, a cobalt oxide thin film, and a nickel-oxide thin film as an example in the above.

[0035] Moreover, it is desirable in order to obtain the high stacking tendency from the early stages of membrane formation in the above as it is the oxide thin film which makes a principal component at least one component as which a spinel type oxide thin film is chosen from iron, cobalt, and aluminum as an example.

[0036]

[Example] this invention is explained still more concretely using an example below.

In drawing 1, the platinum film 2 as a metal electrode is formed on the Si substrate 1. (Example 1) On this platinum film 2, the NiO film 3 as a NaCl type oxide thin film which carried out orientation to the field (100) is formed. Ba0.7 Sr0.3 TiO₃ as a perovskite type dielectric thin film which carried out orientation on this NiO film 3 in the field (100) The film 4 was formed and the platinum film 5 as a metal electrode is formed further.

[0037] In drawing 2, in a reaction chamber 6, the electrode 7 of the substrate heating heater internal organs which the substrate rolling mechanism 12 attached, and the electrode 8 to which RF generator (13.56MHz) 9 was connected are countered and formed, an electrode 7 is installed and the ground substrates 10, such as the Si wafer 1 which formed the platinum film 2 as a

metal electrode, are installed in the lower part. Moreover, the exhaust air system 11 for maintaining a reaction chamber 6 at low voltage is formed in the side of a reaction chamber 6.

[0038] On the other hand, the carburetors 13, 14, 15, 16, 17, and 18 containing the raw material are connected to the argon bomb 31 of carrier gas through bulbs 19, 20, 21, 22, 23, and 24, and introduction into the reaction chamber 6 of material gas and carrier gas is controlled by opening and closing of bulbs 25, 26, 27, 28, 29, and 30. Moreover, the oxygen cylinder is connected to the pipe which carries out opening of 32 between the ground substrate 10 (Si substrate in which the platinum film was formed), and an electrode 8.

[0039] Here, the manufacture method of the thin film capacitor in an example 1 is explained. First, 100nm of Pt films is formed with rf magnetron-sputtering equipment on Si substrate. Spatter conditions are plasma power 50W, the substrate temperature of 600 degrees C, 1.4Pa of gas **, and spatter time 14 minutes. Next, after attaching Si substrate (Pt film / Si substrate) in which this Pt film was formed in the electrode 7 of the substrate heating heater internal organs of the plasma CVD equipment shown in drawing 2 and heating it at 600 degrees C, a NaCl oxide thin film and a perovskite type dielectric thin film are produced. Below, production of the NaCl oxide thin film by plasma CVD and a perovskite type dielectric thin film is explained in detail. As a start raw material, the nickel acetylacetone {nickel(acac) 2 and H2O, acac= C5 H7 O2}, the barium dipivaloyl methane {Ba (DPM)2 and DPM= C11H19O2}, strontium dipivaloyl methane {Sr (DPM)2}, and tetraisopropoxy titanium {Ti (C3 H7 O)4} of beta-diketone system metal complex were used. Strontium dipivaloyl methane is put into barium dipivaloyl methane and a carburetor 14, tetraisopropoxy titanium is put into a carburetor 15 at the nickel acetylacetone and the carburetor 13 which performed dehydration processing to the carburetor 17 in the plasma CVD equipment of drawing 2, and it heats and holds at 160 degrees C, 235 degrees C, 240 degrees C, and 40 degrees C, respectively. Open bulbs 23 and 29 and the oxygen (flow rate 10SCCM) as the steam and reactant gas of nickel acetylacetone is introduced in the reaction chamber 6 decompressed by the exhaust air system 11 with an argon carrier (flow rate 20SCCM). Plasma was generated (power 1.4 W/cm2), it reacted under reduced pressure (5Pa) for 1 minute, 20nm of NiO films was formed on the ground substrate (120 revolutions per minute) 10 heated at 600 degrees C, and bulbs 23 and 29 were closed.

[0040] Bulbs 19, 20, 21, 25, 26, and 27 are opened continuing furthermore and maintaining a vacuum. by carrier gas (they are flow rates 25 and 25 and 5SCCM to carburetors 13, 14, and 15, respectively) The steam of barium dipivaloyl methane and strontium dipivaloyl methane} and tetraisopropoxy titanium is introduced in a reaction chamber 6 with the oxygen (flow rate 10SCCM) which is reactant gas. It reacts under reduced pressure (7Pa) for 16 minutes in plasma (power 1.4W/cm2), and is Ba1-X SrX TiO3 on a NiO film. 2 micrometers of films were formed and Ba1-X SrX TiO3 / NiO film was produced. And the ground substrate in which Ba1-X SrX TiO3 / NiO was formed was taken out from the vacuum chamber, 100nm (platinum film) of counterelectrodes was formed by the spatter, and the thin film capacitor (sample-number 1-a) was produced. Spatter conditions are plasma power 50W, the substrate temperature of 600 degrees C, 1.5Pa of gas **, and spatter time 15 minutes.

[0041] Moreover, it is direct Ba1-X SrX TiO3, without producing a NiO film on the platinum film formed on Si substrate by the spatter for comparison. The thin film capacitor (sample-number 1-b) which formed the film by the plasma CVD method and formed the counterelectrode (platinum) by the spatter similarly was produced.

[0042] the place which analyzed film composition by the electron probe microanalyzer -- a thin film capacitor (1-a) and (1-b) any -- a dielectric layer -- Ba0.7 Sr0.3 TiO3 it was .

[0043] the thin film capacitor (1-a) measured by the LCR meter -- and (1-b) the thin film capacitor (1-a) was 4200 or 1.4%, respectively, and the thin film capacitor (1-b) of the specific inductive capacity in a room temperature and dielectric loss (1kHz, 1V) was 2800 or 1.8%, respectively For a thin film capacitor (1-a) and (1-b), insulation resistance is 109. It was more than omega-cm. The thin film capacitors (1-a) were [1.8 MV/cm and the thin film capacitor (1-b) of direct-current breakdown voltage] 1.4 MV/cm.

[0044] Next, it is NiO film and Ba0.7 Sr0.3 TiO3 at the above-mentioned membrane formation conditions [in / this membrane formation method / to the platinum film top formed on Si substrate]. The film, and the Ba0.7 Sr0.3 TiO3 / NiO film were formed, and the reflective high-speed electron diffraction (RHEED) and the X diffraction performed analysis of the crystal structure and a crystal stacking tendency. As a result, orientation of the NiO film was carried out to the field (100). And Ba0.7 Sr0.3 TiO [in / Ba0.7 Sr0.3 TiO3 / NiO film / by using the orientation (100) film of NiO as a ground film]3 Its crystallinity was also improving sharply while the layer showed the strong (100) stacking tendency as compared with the case where it forms on a direct substrate.

[0045] The fracture surface and the front face of Ba0.7 Sr0.3 TiO3 / NiO film were observed using the scanning electron microscope of a high resolution. Consequently, Ba0.7 Sr0.3 TiO3 The layer was very precise and particle size was about 0.20 micrometers.

[0046] The case where Co oxide film and Mg oxide film are used as a NaCl type oxide film in addition to the above-mentioned nickel oxide, Ba1-X SrX TiO3 from which composition differs as a dielectric thin film The case where a film is used, When Pb{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy O3 film was used, the thin film capacitor which shows a better property on a direct electrode as compared with the case where a dielectric thin film is produced was similarly obtained by using the above-mentioned NaCl type oxide film as a ground layer. A typical result is shown in Table 1.

[0047]

[Table 1]

試料番号	NaCl型酸化物下地層		ペロブスカイト型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性		
	組成	膜厚	組成	膜厚	比誘電率	t a n δ	直流破壊電圧
1-a	NiO	20 (nm)	$Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$	2.0 (μm)	4200	1.4 (%)	1.8 (MV/cm)
1-b	なし	-			2800	1.8	1.4
1-c	$Li_{0.2}Ni_{0.8}O$	50	$BaTiO_3$	0.4 (μm)	1800	2.0	1.5
1-d	なし	-			1400	2.8	1.0
1-e	CoO	40	$SrTiO_3$	1.7 (μm)	360	1.8	2.0
1-f	なし	-			300	2.5	1.7
1-g	$Li_{0.8}Co_{0.7}O$	100	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$	4.0 (μm)	3700	1.5	2.0
1-h	なし	-			3200	1.8	2.0
1-i	MgO	15	$Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$	2.8 (μm)	1400	1.8	1.7
1-j	なし	-			1100	1.9	1.5
1-k	$Li_{0.2}Ni_{0.8}O$	60	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.7}O_3$	1.0 (μm)	10500	2.2	1.4
1-l	なし	-			8800	3.6	1.0
1-m	$Li_{0.2}Ni_{0.8}O$	150	$PbTiO_3$	3.2 (μm)	320	1.5	1.5
1-n	なし	-			170	2.8	1.2
1-o	NiO	30	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_3O_3$	2.6 (μm)	9900	2.0	1.4
1-p	なし	-			8600	2.4	1.3
1-q	$Li_{0.4}Ni_{0.6}O$	90	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.5}Ti_{0.5}O_3$	0.5 (μm)	7600	2.2	1.4
1-r	なし	-			7000	2.3	1.2
1-s	$Li_{0.1}Ni_{0.9}O$	80	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	1.8 (μm)	12000	2.1	1.5
1-t	なし	-			11000	2.3	1.4

(備考)

1-a, c, e, g, i, k, m, o, q, s は本実施例

1-b, d, f, h, j, l, n, p, r, t は比較例

[0048] In addition, beta-diketone system metal complex was used for production of a NaCl type oxide film as a start raw material. In production of a perovskite type dielectric thin film, in the source of barium, Ba(DPM) 2, To the source of strontium, in Sr (DPM)2 and the source of titanium $Ti(C_3H_7O)_4$ and $Ti(DPM)_2$ -(C_3H_7O) 2, It is Pb(DPM) 2 to ***. It reaches and is Mg (DPM)2 to Pb (C_2H_5O)4 and the source of magnesium. It reaches and is $Nb(C_2H_5O)_5$ to Mg (acac)2 and the source of niobium. And $Nb(DPM)_2$ and Cl3 It used.

[0049] Moreover, as a metal electrode, when metallic materials other than Pt, for example, nickel, palladium, silver / palladium alloy, copper, etc. were used, or when any of a spatter, a vacuum deposition method, CVD, and a plasma CVD method were used as those membrane formation methods, it checked that the thin film capacitor which shows an equivalent property was obtained.

[0050] In drawing 3, the platinum film 36 as a metal electrode is formed on the Si substrate 35. (Example 2) nickel0.5 Fe 2.5O4 as a spinel type oxide thin film which carried out orientation on this platinum film 36 in the field (100) A film 37 is formed. This nickel0.5 Fe 2.5O4 Ba0.8 Sr0.2 TiO3 as a perovskite type dielectric thin film which carried out orientation on the film 37 in the

field (100) The film 38 was formed and the platinum film 39 as a metal electrode is formed further.

[0051] Here, the manufacture method of the thin film capacitor in an example 2 is explained. First, 100nm of Pt films is formed with rf magnetron-sputtering equipment on Si substrate. Spatter conditions are plasma power 50W, the substrate temperature of 600 degrees C, 1.4Pa of gas **, and spatter time 14 minutes. Next, after attaching Si substrate (Pt film / Si substrate) in which this Pt film was formed in the electrode 7 of the substrate heating heater internal organs of the plasma CVD equipment shown in drawing 2 and heating it at 600 degrees C, a spinel type oxide thin film and a perovskite type dielectric thin film are produced. Here, production of the NaCl oxide thin film by plasma CVD and a perovskite type dielectric thin film is explained in detail. In a start raw material, the nickel acetylacetonato of beta-diketone system metal complex {nickel(acac) 2 and H2 O, acac= C5 H7 O2}, Iron acetylacetonato {Fe (acac)3} barium dipivaloyl methane {Ba (DPM)2, DPM= C11H19O2}, strontium dipivaloyl methane {Sr (DPM)2}, and tetraisopropoxy titanium {Ti (C3 H7 O)4} were used.

[0052] Strontium dipivaloyl methane is put into barium dipivaloyl methane and a carburetor 14, tetraisopropoxy titanium is put into a carburetor 15 at iron acetylacetonato and a carburetor 13 at the nickel acetylacetonato and the carburetor 18 which performed dehydration processing to the carburetor 17 in the plasma CVD equipment of drawing 2 , and it heats and holds at 160 degrees C, 130 degrees C, 235 degrees C, 235 degrees C, and 40 degrees C, respectively. bulbs 23, 24, 29, and 30 -- opening -- an argon carrier (carburetors 17 and 18 -- respectively -- a flow rate -- 20 SCCM) The steam of nickel acetylacetonato, the steam of iron acetylacetonato, and the oxygen (flow rate 15SCCM) as reactant gas are introduced in the reaction chamber 6 decompressed by the exhaust air system 11 with 30SCCM(s). It is Ni_xFe_{3-x}O₄ on the ground substrate (120 revolutions per minute) 10 which was made to generate plasma (power 1.4 W/cm²), reacted under reduced pressure (5Pa) for 2 minutes, and was heated at 550 degrees C. 50nm of films was formed and bulbs 23, 24, 29, and 30 were closed.

[0053] Bulbs 19, 20, 21, 25, 26, and 27 are opened continuing furthermore and maintaining a vacuum. by carrier gas (they are flow rates 25 and 30 and 5SCCM to carburetors 13, 14, and 15, respectively) The steam of barium dipivaloyl methane and strontium dipivaloyl methane} and tetraisopropoxy titanium is introduced in a reaction chamber 6 with the oxygen (flow rate 10SCCM) which is reactant gas. It reacts under reduced pressure (7Pa) for 15 minutes in plasma (power 1.4 W/cm²), and is Ni_xFe_{3-x}O₄. It is Ba_{1-X}Sr_XTiO₃ on a film. 1.6 micrometers of films are formed and it is Ba_{1-X}Sr_XTiO₃/Ni_xFe_{3-X}O₄. The film was produced. And the ground substrate in which Ba_{1-X}Sr_XTiO₃/Ni_xFe_{3-X}O₄ was formed was taken out from the vacuum chamber, 100nm (platinum film) of counterelectrodes was formed by the spatter, and the thin film capacitor (sample-number 2-a) was produced. Spatter conditions are plasma power 60W, the substrate temperature of 550 degrees C, 2Pa of gas **, and membrane formation time 15 minutes.

[0054] Moreover, it is Ni_xFe_{3-x}O₄ on the platinum film formed on Si substrate by the spatter for comparison. It is direct Ba_{1-X}Sr_XTiO₃, without producing a film. The thin film capacitor (sample-number 2-b) which formed the film by the plasma CVD method and formed the counterelectrode (platinum) by the spatter similarly was produced.

[0055] the place which analyzed film composition by the electron probe microanalyzer -- the ground layer of a thin film capacitor (2-a) -- nickel0.5 Fe 2.5O4 it is -- a thin film capacitor (2-a) -- and (2-b) a dielectric layer -- each -- Ba0.8 Sr0.2 TiO3 it was .

[0056] the thin film capacitor (2-a) measured by the LCR meter -- and (2-b) the thin film capacitor (2-a) was 3100 or 2.0%, respectively, and the thin film capacitor (2-b) of the specific inductive capacity in a room temperature and dielectric loss (1kHz, 1V) was 2800 or 2.9%, respectively For a thin film capacitor (2-a) and (2-b), insulation resistance is 109. It was more than omega-cm. The thin film capacitors (2-a) were [1.7 MV/cm and the thin film capacitor (2-b) of direct-current breakdown voltage] 1.2 MV/cm.

[0057] Next, it is nickel0.5 Fe 2.5O4 at the above-mentioned membrane formation conditions [in / this membrane formation method / to the platinum film top formed on Si substrate]. A film and Ba0.8 Sr0.2 TiO3 Ba0.8 Sr0.2 TiO3 / film and nickel0.5 Fe 2.5O4 The film was formed and the reflective high-speed electron diffraction (RHEED) and the X diffraction performed analysis of the crystal structure and a crystal stacking tendency. As a result, it is nickel0.5 Fe 2.5O4. Orientation of the film was carried out to the field (100). And it is nickel0.5 Fe 2.5O4 as a ground film. Ba0.8 Sr0.2 TiO [in / Ba0.8 Sr0.2 TiO3 / NiO film / by using an orientation (100) film]3 Its crystallinity was also improving sharply while the layer showed the strong (100) stacking tendency as compared with the case where it forms on a direct substrate.

[0058] The scanning electron microscope of a high resolution is used and it is Ba0.8 Sr0.2 TiO3/nickel0.5Fe 2.5O4. The membranous fracture surface and a membranous front face were observed. Consequently, Ba0.8 Sr0.2 TiO3 The layer was very precise and particle size was about 0.22 micrometers.

[0059] Ba_{1-X}Sr_XTiO₃ from which the case where the film of composition other than the above is used as a spinel type oxide film, and the composition as a dielectric thin film differ The case where a film is used, When Pb{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy O₃ film was used, the thin film capacitor which shows a better property on a direct electrode as compared with the case where a dielectric thin film is produced was similarly obtained by using the above-mentioned spinel type oxide film as a ground layer. A typical result is shown in Table 2.

[0060]

[Table 2]

試料番号	バネル型酸化物下地層		ペロブスカイト型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性		
	組成	膜厚 (nm)	組成	膜厚 (μm)	比誘電率	$\tan \delta$	直流破壊電圧
2-a	$\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	50	$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$	1.6 (μm)	3100	2.0(%)	1.7(MV/cm)
2-b	なし	—			2800	2.9	1.2
2-c	$\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$	60	$\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$	4.0 (μm)	1500	1.9	1.9
2-d	なし	—			1200	3.0	1.4
2-e	$\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$	50	BaTiO_3	2.3 (μm)	1900	2.4	1.5
2-f	なし	—			1600	3.6	1.4
2-g	Co_3O_4	40	SrTiO_3	0.6 (μm)	320	1.4	1.9
2-h	なし	—			190	2.0	1.4
2-i	MgAl_2O_4	40	PbTiO_3	1.8 (μm)	280	2.1	1.4
2-j	なし	—			200	2.8	1.0
2-k	$\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$	70	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	2.0 (μm)	9200	3.0	1.2
2-l	なし	—			8000	4.5	0.7
2-m	Co_3O_4	30	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$	0.4 (μm)	12000	2.6	1.1
2-n	なし	—			9500	3.7	0.8

(備考)

2-a, c, e, g, i, k, mは本実施例

2-b, d, f, h, j, l, nは比較例

[0061] In addition, beta-diketone system metal complex was used for production of a spinel type oxide film as a start raw material. In production of a perovskite type dielectric thin film, in the source of barium, Ba(DPM) 2, To the source of strontium, in Sr (DPM)2 and the source of titanium Ti (C3 H7 O)4 and Ti (DPM) 2-(C3 H7 O) 2, It is Pb(DPM) 2 to ****. It reaches and is Mg (DPM)2 to Pb (C2 H5)4 and the source of magnesium. It reaches and is Nb(C2 H5 O) 5 to Mg (acac)2 and the source of niobium. And Nb (DPM)2 and Cl3 It used.

[0062] Furthermore, as a metal electrode, when metallic materials other than Pt, for example, nickel, palladium, silver / palladium alloy, copper, etc. were used, or when any of a spatter, a vacuum deposition method, CVD, and a plasma CVD method were used as those membrane formation methods, it checked that the thin film capacitor which shows an equivalent property was obtained.

[0063] In drawing 4, the NiO film 42 as a NaCl type oxide thin film which carried out orientation to the field (100) is formed on the Si substrate 41. (Example 3) Ba0.5 Sr0.5 TiO3 as a perovskite type dielectric thin film which formed the platinum film 43 as a metal electrode on this NiO film 42, and carried out orientation on this platinum 43 in the field (100) The film 44 was formed and the platinum film 45 as a metal electrode is formed further. Here explains the manufacture method of the thin film capacitor in an example 3. Strontium dipivaloyl methane is put into barium dipivaloyl methane and a carburetor 14, tetraisopropoxy titanium is put into a carburetor 15 at the nickel acetylacetato and the carburetor 13 which performed dehydration processing to the carburetor 17 in the plasma CVD equipment of drawing 2, and it heats and holds at 160 degrees C, 235 degrees C, 240 degrees C, and 40 degrees C, respectively. Open bulbs 23 and 29 and the oxygen (flow rate 10SCCM) as the steam and reactant gas of nickel acetylacetato is introduced in the reaction chamber 6 decompressed by the exhaust air system 11 with an argon carrier (flow rate 20SCCM). Plasma was generated (power 1.4 W/cm2), it reacted under reduced pressure (5Pa) for 3 minutes, 60nm of NiO films was formed on the ground substrate (120 revolutions per minute) 10 heated at 600 degrees C, and bulbs 23 and 29

were closed. It took out, after cooling a NiO film / Si substrate to a room temperature, and the platinum thin film was formed on the NiO film with rf magnetron-sputtering equipment. Spatter conditions are plasma 40W, gas ** [of 1.0Pa], substrate temperature [of 600 degrees C], and membrane formation time 20 minutes. In addition, the thickness of Pt film is 80nm. [0064] And after cooling Pt film / NiO film / Si substrate to a room temperature, while attaching on the electrode 7 of ejection plasma CVD equipment and decompressing the inside of a reaction chamber by the exhaust air system 11, Pt film / NiO film / Si substrate is heated at 600 degrees C. After Pt film / NiO film / Si substrate is heated to 600 degrees C, bulbs 19, 20, 21, 25, 26, and 27 are opened. by carrier gas (they are flow rates 25 and 3030 and 5SCCM to carburetors 13, 14, and 15, respectively) The steam of barium dipivaloyl methane and strontium dipivaloyl methane} and tetraisopropoxy titanium is introduced in a reaction chamber 6 with the oxygen (flow rate 10SCCM) which is reactant gas. It reacts under reduced pressure (7Pa) for 15 minutes in plasma (power 1.4 W/cm²), and is Ba_{1-x} Sr_x TiO₃ on Pt film. 2.2 micrometers of films were formed and Ba_{1-x} Sr_x TiO₃ / Pt/NiO film was produced. And Si substrate in which Ba_{1-x} Sr_x TiO₃ / Pt/NiO film was formed was taken out from the vacuum chamber, 100nm (platinum film) of counterelectrodes was formed by the spatter, and the thin film capacitor (sample-number 3-a) was produced. Spatter conditions are plasma 50W, gas ** [of 1.4Pa], substrate temperature [of 600 degrees C], and membrane formation time 15 minutes.

[0065] Moreover, a direct Pt film is formed without producing a NiO film on Si substrate by the sputtering method for comparison, and it is Ba_{1-x} Sr_x TiO₃ on Pt film further. The thin film capacitor (sample-number 3-b) which formed the film by the plasma CVD method and formed the counterelectrode (platinum) by the spatter similarly was produced.

[0066] the thin film capacitor (3-a) analyzed by the electron probe microanalyzer (EPMA) -- composition of a dielectric layer of an and (3-b) -- Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃ it was .

[0067] the thin film capacitor (3-a) measured by the LCR meter -- and (3-b) the thin film capacitor (3-a) was 4000 or 1.7%, respectively, and the thin film capacitor (3-b) of the specific inductive capacity in a room temperature and dielectric loss (1kHz, 1V) was 2100 or 1.8%, respectively For a thin film capacitor (3-a) and (3-b), insulation resistance is 109. It was more than omega-cm. The thin film capacitors (3-a) were [1.8 MV/cm and the thin film capacitor (3-b) of direct-current breakdown voltage] 1.5 MV/cm.

[0068] It is NiO film, Pt film, Pt/NiO film, and Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃ at the above-mentioned membrane formation conditions [in / this membrane formation method / next / to Si substrate top]. The film and the Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃/Pt/NiO film were formed, and the reflective high-speed electron diffraction (RHEED) and the X diffraction performed analysis of the crystal structure and a crystal stacking tendency. As a result, orientation of the NiO film was carried out to the field (100). Pt film was non-orientation. And orientation of the Pt layer in a Pt/NiO film was carried out to (100) by using the orientation (100) film of NiO as a ground film. Moreover, Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO [in / Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃ / Pt/NiO film / by using the orientation (100) film of Pt as a ground film]3 Its crystallinity was also improving sharply while the layer showed the strong (100) stacking tendency as compared with the case where it forms on a direct substrate.

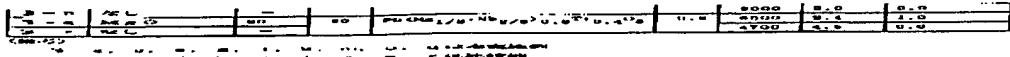
[0069] The fracture surface and the front face of Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃ / Pt/NiO film were observed using the scanning electron microscope of a high resolution. Consequently, Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃ The layer was very precise and particle size was about 0.2 micrometers.

[0070] The case where Co oxide film and Mg oxide film are used as a NaCl type oxide film in addition to the above-mentioned nickel oxide, Ba_{1-X} Sr_X TiO₃ from which composition differs as a dielectric thin film The case where a film is used, Pb {(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy} O₃ When a film was used, the thin film capacitor which shows a better property on a direct electrode as compared with the case where a dielectric thin film is produced was similarly obtained by using the above-mentioned NaCl type oxide film as a ground layer. A typical result is shown in Table 3.

[0071]

[Table 3]

試料 番号	NaCl型酸化物下地層		Pt膜 膜厚	ペロブスカイト型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性		
	組成	膜厚 (nm)		組成	膜厚 (μm)	比誘電率	t a n δ	直流破壊電圧
3-a	NiO	60(nm)	80 (nm)	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$	2.2 (μm)	4000	1.7(%)	1.8(MV/cm)
3-b	なし	-				2100	1.8	1.5
3-c	CoO	300	150	$Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$	0.5 (μm)	2700	1.9	1.5
3-d	なし	-				1600	3.0	0.9
3-e	NiO	20	40	$Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$	2.0 (μm)	1050	0.9	2.0
3-f	なし	-				720	2.4	1.4
3-g	$Li_{0.4}Co_{0.6}O$	100	60	$BaTiO_3$	3.3 (μm)	1900	1.7	2.0
3-h	なし	-				1450	1.9	1.7
3-i	$Li_{0.2}Co_{0.8}O$	90	80	$SrTiO_3$	1.8 (μm)	400	1.3	1.7
3-j	なし	-				320	2.0	1.5
3-k	MgO	100	200	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.3}Tl_{0.7}O_3$	2.1 (μm)	9800	2.6	1.2
3-l	なし	-				7900	3.8	0.9
3-m	$Li_{0.2}Co_{0.8}O$	400	50	$PbTiO_3$	2.0 (μm)	240	2.2	1.2
3-n	なし	-				230	3.4	1.1
3-o	MgO	40	100	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	2.2 (μm)	9500	2.0	1.3



[0072] In addition, beta-diketone system metal complex was used for production of a NaCl type oxide film as a start raw material. In production of a perovskite type dielectric thin film, in the source of barium, Ba(DPM) 2, To the source of strontium, in Sr (DPM)2 and the source of titanium Ti (C3 H7 O)4 and Ti (DPM) 2-(C3 H7 O) 2, It is Pb(DPM) 2 to ****. It reaches and is Mg (DPM)2 to Pb (C2 H5)4 and the source of magnesium. It reaches and is Nb(C2 H5 O) 5 to Mg (acac)2 and the source of niobium. And Nb (DPM)2 and Cl3 It used.

[0073] Furthermore, as a metal electrode, when metallic materials other than Pt, for example, nickel, palladium, silver / palladium alloy, copper, etc. were used, or when any of a spatter, a vacuum deposition method, CVD, and a plasma CVD method were used as those membrane formation methods, it checked that the thin film capacitor which shows an equivalent property was obtained.

[0074] (Example 4) nickel0.5 Fe 2.5O4 as a spinel type oxide thin film which carried out orientation on the Si substrate 51 in drawing 5 in the field (100) A film 52 is formed. This nickel0.5 Fe 2.5O4 The platinum film 53 as a metal electrode is formed on a film 52. Ba0.6 Sr0.4 TiO3 as a perovskite type dielectric thin film which carried out orientation on this platinum film 53 in the field (100) The film 54 was formed and the platinum film 55 as a metal electrode is formed further.

[0075] Here, the manufacture method of the thin film capacitor in an example 4 is explained. In a start raw material, the nickel acetylacetoneato of beta-diketone system metal complex {nickel(acac) 2 and H2 O, acac= C5 H7 O2}, Iron acetylacetoneato {Fe (acac)3} barium dipivaloyl methane {Ba (DPM)2, DPM= C11H19O2}, strontium dipivaloyl methane {Sr (DPM)2}, and tetraisopropoxy titanium {Ti (C3 H7 O)4} were used.

[0076] Strontium dipivaloyl methane is put into barium dipivaloyl methane and a carburetor 14, tetraisopropoxy titanium is put into a carburetor 15 at iron acetylacetoneato and a carburetor 13 at the nickel acetylacetoneato and the carburetor 18 which performed dehydration processing to the carburetor 17 in the plasma CVD equipment of drawing 2, and it heats and holds at 160 degrees C, 130 degrees C, 235 degrees C, 235 degrees C, and 40 degrees C, respectively. bulbs 23, 24, 29, and 30 -- opening -- an argon carrier (carburetors 17 and 18 -- respectively -- a flow rate -- 20 SCCM) The steam of nickel acetylacetoneato, the steam of iron acetylacetoneato, and the oxygen (flow rate 15SCCM) as reactant gas are introduced in the reaction chamber 6 decompressed by the exhaust air system 11 with 30SCCM(s). It is Nix Fe1-x O4 on the ground substrate (120 revolutions per minute) 10 which was made to generate plasma (power 1.4 W/cm2), reacted under reduced pressure (5Pa) for 4 minutes, and was heated at 550 degrees C. 90nm of films was formed and bulbs 23, 24, 29, and 30 were closed.

[0077] Nix Fe1-x O4 It takes out, after cooling Si substrate in which the film was formed, to a room temperature, and it is Nix Fe3-x O4 about a platinum thin film by rf magnetron-sputtering equipment. It formed on the film. Spatter conditions are plasma 40W, gas ** [of 1.0Pa], substrate temperature [of 600 degrees C], and membrane formation time 25 minutes. In addition, the thickness of Pt film is 100nm.

[0078] And Pt/Nix Fe3-x O4 After cooling Si substrate in which the film was formed, to a room temperature, while attaching on the electrode 7 of ejection plasma CVD equipment and decompressing the inside of a reaction chamber by the exhaust air system 11, it heats at 600 degrees C. Pt/Nix Fe3-x O4 After Si substrate in which the film was formed was heated to 600 degrees C, Bulbs 19, 20, 21, 25, 26, and 27 are opened. by carrier gas (they are flow rates 25 and 30 and 5SCCM to carburetors 13, 14, and 15, respectively) The steam of barium dipivaloyl methane and strontium dipivaloyl methane} and tetraisopropoxy titanium is introduced in a reaction chamber 6 with the oxygen (flow rate 10SCCM) which is reactant gas. It reacts under reduced pressure (7Pa) for 15 minutes in plasma (power 1.4 W/cm2), and is Pt/NixFe1-x O4. It is Ba1-x Sr_x TiO3 on a film. About 1.9 micrometers of films are formed and it is Ba1-xSr_x TiO3/Pt/Nix Fe3-x O4. The film was produced. And Ba1-x Sr_x TiO3/Pt/Nix Fe3-x O4 Formed Si substrate was taken out from the vacuum chamber, 100nm (platinum film) of counterelectrodes was formed by the spatter, and the thin film capacitor (sample-number 4-a) was produced. Spatter conditions are plasma 50W, gas ** [of 1.4Pa], substrate temperature [of 600 degrees C], and membrane formation time 15 minutes.

[0079] Moreover, because of comparison, it is Pt/Nix Fe3-x O4 on Si substrate. It is direct Ba1-x Sr_x TiO3, without producing a film. The thin film capacitor (sample-number 4-b) which formed the film by the plasma CVD method and formed the counterelectrode (platinum) by the spatter similarly was produced.

[0080] the thin film capacitor (4-a) analyzed by the electron probe microanalyzer (EPMA) -- and (4-b) each composition of a dielectric layer was Ba0.6 Sr0.4 TiO3 moreover, composition of the spinel type oxide thin film of a thin film capacitor (4-a) -- nickel0.5 Fe 2.5O4 it was .

[0081] the thin film capacitor (4-a) measured by the LCR meter -- and (4-b) the thin film capacitor (4-a) was 4100 or 1.8%, respectively, and the thin film capacitor (4-b) of the specific inductive capacity in a room temperature and dielectric loss (1kHz, 1V) was 2100 or 1.8%, respectively For a thin film capacitor (4-a) and (4-b), insulation resistance is 109. It was more than omega-cm. The thin film capacitors (2-a) were [1.7 MV/cm and the thin film capacitor (2-b) of direct-current breakdown voltage

] 1.2 MV/cm.

[0082] It is nickel0.5 Fe 2.5O4 at the above-mentioned membrane formation conditions [in / this membrane formation method / next / to Si substrate top]. A film, Pt film, and Ba0.6 Sr0.4 TiO3 A film, and Ba0.6 Sr0.4 TiO3 / Pt/nickel0.5 Fe 2.5O4 The film was formed and the reflective high-speed electron diffraction (RHEED) and the X diffraction performed analysis of the crystal structure and a crystal stacking tendency. As a result, it is nickel0.5 Fe 2.5O4. Orientation of the film was carried out to the field (100). Moreover, Pt film was non-orientation. And they are Ba0.6 Sr0.4 TiO3 / Pt/nickel0.5 Fe 2.5O4 by using the orientation (100) film of Pt as a ground film. Ba0.6 Sr0.4 TiO3 in a film Its crystallinity was also improving sharply while the layer showed the strong (100) stacking tendency as compared with the case where it forms on a direct substrate.

[0083] The scanning electron microscope of a high resolution is used and they are Ba0.6 Sr0.4 TiO3 / Pt/nickel0.5 Fe 2.5O4. The membranous fracture surface and a membranous front face were observed. Consequently, Ba0.6 Sr0.4TiO3 The layer was very precise and particle size was about 0.22 micrometers.

[0084] Ba1-X SrX TiO3 from which the case where the film of composition other than the above is used as a spinel type oxide film, and the composition as a dielectric thin film differ The case where a film is used, Pb $\{(Mg\ 1/3\ and\ Nb\ 2/3\)1-y\ Ti_y\} O_3$ When a film was used, the thin film capacitor which shows a better property on a direct electrode as compared with the case where a dielectric thin film is produced was similarly obtained by using the above-mentioned spinel type oxide film as a ground layer. A typical result is shown in Table 4.

[0085]

[Table 4]

試料 番号	スピネル型 酸化物下地層		Pt膜 膜厚	ペロブスカイト型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性		
	組成	膜厚 (nm)		組成	膜厚 (μm)	比誘電率	$\tan\delta$	直流破壊電圧
4-a	$Ni_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	90	100 (nm)	$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$	1.9 (μm)	4100	1.8(%)	1.7(MV/cm)
4-b	なし	-				2100	1.8	1.2
4-c	Co_3O_4	150	70	$BaTiO_3$	0.7 (μm)	1800	2.0	1.6
4-d	なし	-				1050	3.2	1.1
4-e	$MgAl_2O_4$	200	150	$SrTiO_3$	2.0 (μm)	380	1.3	1.9
4-f	なし	-				200	2.7	1.4
4-g	$Zn_{0.1}Fe_{0.9}O_4$	120	80	$Ba_{0.9}Sr_{0.7}TiO_3$	1.0 (μm)	1200	2.5	1.7
4-h	なし	-				920	3.4	1.3
4-i	$Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$	320	100	$Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})_{0.4}Ti_{0.6}O_3$	3.8 (μm)	8400	2.4	1.6
4-j	なし	-				7000	2.9	1.4
4-k	$Co_{0.2}Fe_{2.8}O_4$	100	80	$PbTiO_3$	1.8 (μm)	290	2.0	1.5
4-l	なし	-				140	3.8	1.2
4-m	Co_3O_4	160	50	$Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O_3$	2.0 (μm)	1000	2.1	1.0
4-n	なし	-				7800	4.5	0.7

(備考)

4-a, c, e, g, i, k, mは本実施例

4-b, d, f, h, j, l, nは比較例

[0086] In addition, beta-diketone system metal complex was used for production of a spinel type oxide film as a start raw material. In production of a perovskite type dielectric thin film, in the source of barium, Ba(DPM) 2, To the source of strontium, in Sr (DPM)2 and the source of titanium Ti (C3 H7 O)4 and Ti (DPM) 2-(C3 H7 O) 2, It is Pb(DPM) 2 to ****. It reaches and is Mg (DPM)2 to Pb (C2 H5)4 and the source of magnesium. It reaches and is Nb(C2 H5 O) 5 to Mg (acac)2 and the source of

niobium. And Nb (DPM)2 and Cl3 It used.

[0087] Furthermore, as a metal electrode, when metallic materials other than Pt, for example, nickel, palladium, silver / palladium alloy, copper, etc. were used, or when any of a spatter, a vacuum deposition method, CVD, and a plasma CVD method were used as those membrane formation methods, it checked that the thin film capacitor which shows an equivalent property was obtained.

[0088] In drawing 6, the platinum substrate 61 as a metal electrode is formed. (Example 5) On this platinum substrate 61, the NiO film 62 as a NaCl type oxide thin film which carried out orientation to the field (100) is formed. Ba0.7 Sr0.3 TiO3 as a perovskite type dielectric thin film which carried out orientation on this NiO film 62 in the field (100) The film 63 was formed and the platinum film 64 as a metal electrode is formed further.

[0089] Here, the manufacture method of the thin film capacitor in an example 6 is explained. First, after attaching a platinum substrate (Pt film / Si substrate) in the electrode 7 of the substrate heating heater viscus of the plasma CVD equipment shown in drawing 2 and heating it at 600 degrees C, a NaCl oxide thin film and a perovskite type dielectric thin film are produced. Below, production of the NaCl oxide thin film by plasma CVD and a perovskite type dielectric thin film is explained in detail. As a start raw material, the nickel acetylacetone {nickel(acac)2 and H2O, acac=C five H7O2}, the barium dipivaloyl methane {Ba (DPM)2 and DPM=C11H19O2}, strontium dipivaloyl methane {Sr (DPM)2}, and isopropoxy titanium {Ti (C3 H7 O)4} of beta-diketone system metal complex were used. Strontium dipivaloyl methane is put into barium dipivaloyl methane and a carburetor 14, isopropoxy titanium is put into a carburetor 15 at the nickel acetylacetone and the carburetor 13 which performed dehydration processing to the carburetor 17 in the plasma CVD equipment of drawing 2, and it heats and holds at 160 degrees C, 235 degrees C, 240 degrees C, and 40 degrees C, respectively. Open bulbs 23 and 29 and the oxygen (flow rate 10SCCM) as the steam and reactant gas of nickel acetylacetone is introduced in the reaction chamber 6 decompressed by the exhaust air system 11 with an argon carrier (flow rate 20SCCM). Plasma was generated (power 1.4 W/cm2), it reacted under reduced pressure (5Pa) for 1 minute, 20nm of NiO films was formed on the ground substrate (120 revolutions per minute) 10 heated at 600 degrees C, and bulbs 23 and 29 were closed.

[0090] Bulbs 19, 20, 21, 25, 26, and 27 are opened without continuing furthermore and breaking a vacuum. by carrier gas (they are flow rates 25 and 25 and 5SCCM to carburetors 13, 14, and 15, respectively) The steam of barium dipivaloyl methane and strontium dipivaloyl methane} and isopropoxy titanium is introduced in a reaction chamber 6 with the oxygen (flow rate 10SCCM) which is reactant gas. It reacts under reduced pressure (7Pa) for 16 minutes in plasma (power 1.4W/cm2), and is Ba1-X SrX TiO3 on a NiO film. 2 micrometers of films were formed and Ba1-X SrX TiO3 / NiO film was produced. And the ground substrate in which Ba1-X SrX TiO3 / NiO was formed was taken out from the vacuum chamber, 100nm (platinum film) of counterelectrodes was formed by the spatter, and the thin film capacitor (sample-number 6-a) was produced. Spatter conditions are plasma power 50W, the substrate temperature of 600 degrees C, 1.5Pa of gas **, and spatter time 15 minutes.

[0091] Moreover, it is direct Ba1-X SrX TiO3, without producing a NiO film on the platinum film formed on Si substrate by the spatter for comparison. The thin film capacitor (sample-number 6-b) which formed the film by the plasma CVD method and formed the counterelectrode (platinum) by the spatter similarly was produced.

[0092] the place which analyzed film composition by the electron probe microanalyzer -- a thin film capacitor (6-a) and (6-b) any -- a dielectric layer -- Ba0.7 Sr0.3 TiO3 it was ..

[0093] the thin film capacitor (6-a) measured by the LCR meter -- and (6-b) the thin film capacitor (6-a) was 4300 or 1.5%, respectively, and the thin film capacitor (6-b) of the specific inductive capacity in a room temperature and dielectric loss (1kHz, 1V) was 2700 or 1.9%, respectively For a thin film capacitor (6-a) and (6-b), insulation resistance is 109. It was more than omega-cm. The thin film capacitors (6-a) were [1.9 MV/cm and the thin film capacitor (6-b) of direct-current breakdown voltage] 1.6 MV/cm.

[0094] Next, it is NiO film and Ba0.7Sr0.3 TiO3 at the above-mentioned membrane formation conditions [in / this membrane formation method / to a platinum substrate top]. The film, and the Ba0.7 Sr0.3 TiO3 / NiO film were formed, and the reflective high-speed electron diffraction (RHEED) and the X diffraction performed analysis of the crystal structure and a crystal stacking tendency. As a result, orientation of the NiO film was carried out to the field (100). And Ba0.7 Sr0.3 TiO [in / a Ba0.7 Sr0.3 TiO3/NiO film / by using the orientation (100) film of NiO as a ground film]3 Its crystallinity was also improving sharply while the layer showed the strong (100) stacking tendency as compared with the case where it forms on a direct substrate.

[0095] The fracture surface and the front face of Ba0.7 Sr0.3 TiO3 / NiO film were observed using the scanning electron microscope of a high resolution. Consequently, Ba0.7 Sr0.3 TiO3 The layer was very precise and particle size was about 0.20 micrometers.

[0096] The case where Co oxide film and Mg oxide film are used as a NaCl type oxide film in addition to the above-mentioned nickel oxide, Ba1-X SrX TiO3 from which composition differs as a dielectric thin film The case where a film is used, When Pb{(Mg 1/3 and Nb 2/3)1-y Tiy O3 film was used, the thin film capacitor which shows a better property on a direct electrode as compared with the case where a dielectric thin film is produced was similarly obtained by using the above-mentioned NaCl type oxide film as a ground layer. Moreover, instead of the NaCl type oxide film, when a spinel type oxide thin film was used, the thin film capacitor which shows a good property similarly was obtained. A typical result is shown in Table 5.

[0097]

[Table 5]

試料 番号	下地層		ペロブスカイト型誘電体層		薄膜コンデンサ電気特性			
	組成	膜厚 (nm)	組成	膜厚 (nm)	比誘電率 (ϵ_r)	t a m (δ)	直流破壊電圧 (MV/cm)	
5-a	NiO	20	$Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$	2.0	4300	1.5(%)	1.9(MV/cm)	
5-b	なし	-		(nm)	2700	1.9	1.6	
5-c	$Li_{0.3}Ni_{0.7}O$	50	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.8}Ti_{0.7}O_3$	1.0	10000	2.1	1.4	
5-d	なし	-		(nm)	8600	3.4	1.0	
5-e	MgO	15	$BaTiO_3$	4.0	1900	2.0	1.5	
5-f	なし	-		(nm)	1600	2.7	1.0	
5-g	CoO	30	$SrTiO_3$	1.9	370	1.8	2.1	
5-h	なし	-		(nm)	290	2.2	1.9	
5-i	$Li_{0.1}Co_{0.9}O$	100	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$	0.5	3500	1.8	2.0	
5-j	なし	-		(nm)	3000	1.9	2.0	
5-k	Co_3O_4	40	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.2}Ti_{0.8}O_3$	0.5	11000	2.5	1.0	
5-l	なし	-		(nm)	9800	3.9	0.8	
5-m	$Ni_{0.4}Fe_{2.6}O_4$	90	$Ba_{0.8}Sr_{0.7}TiO_3$	1.0	1200	2.4	1.7	
5-n	なし	-		(nm)	920	3.5	1.4	
5-o	$MgAl_2O_4$	25	$PbTiO_3$	1.8	290	2.1	1.7	
5-p	なし	-		(nm)	150	3.6	1.2	
5-q	$Zn_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	150	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	2.2	10000	2.0	1.1	
5-r	なし	-		(nm)	7600	4.0	0.8	
5-s	$Co_{0.2}Fe_{2.8}O_4$	60	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	1.8	11000	2.1	1.4	
5-t	なし	-		(nm)	1000	2.6	1.0	

(備考)

5-a, c, e, g, i, k, m, o, q, s は本実施例

5-b, d, f, h, j, l, n, p, r, t は比較例

[0098] In addition, beta-diketone system metal complex was used for production of a NaCl type oxide film and a spinel type oxide thin film as a start raw material. In production of a perovskite type dielectric thin film, in the source of barium, Ba(DPM) 2, It is Ti (C3 H7 O)4 to Sr (DPM)2 and the source of titanium in the source of strontium. And Ti (DPM) 2-(C3 H7 O) 2, It is Pb(DPM) 2 to ****. It reaches and is Mg (DPM)2 to Pb (C2 H5)4 and the source of magnesium. It reaches and is Nb(C2 H5 O) 5 to Mg (acac)2 and the source of niobium. And Nb (DPM)2 and Cl3 It used.

[0099] Moreover, as a metal-electrode substrate, when metal-electrode material other than Pt, for example, nickel, palladium, silver / palladium alloy, copper, etc. were used, it checked that the thin film capacitor which shows an equivalent property was obtained.

[0100] An example of the external view of a thin film capacitor is shown in drawing 7. After producing by the above-mentioned

method, a substrate is cut to 3.3mmx1.6mm. And the metal lead wire 75 is soldered on each electrode, and the mould of the whole is carried out by the epoxy system resin 76. The capacity of this capacitor was 100pF. Moreover, for 71, as for a NaCl type oxide film or a spinel type oxide thin film, and 73, in drawing 7, a metal-electrode substrate (platinum substrate) and 72 are [a perovskite type dielectric thin film and 74] metal electrodes (platinum film).

[0101]

[Effect of the Invention] According to this invention, a lower electrode is formed directly or indirectly on the metal substrate as an electrode, or a non-electrode substrate as explained above. It is the thin film capacitor by which a dielectric thin film layer is formed directly on it or indirectly, and the up electrode is formed directly or indirectly on it. The aforementioned dielectric thin film layer is a perovskite type dielectric thin film layer which carried out orientation to the field (100). And by having at least one layer chosen from the NaCl type oxide thin film layer and (100) the spinel type oxide thin film layer by which orientation was carried out by which orientation was carried out to one below the aforementioned dielectric thin film layer of portions (100) The thin film capacitor which shows high crystallinity and a high stacking tendency from the early stages of membrane formation can be obtained cheaply, and the thin film capacitor which enables miniaturization and large capacity-ization can be realized.

[0102] Next, according to the composition of the manufacture method of the thin film capacitor of this invention, the aforementioned thin film capacitor can be manufactured rationally efficiently.

[Translation done.]